

SÉRIE A, N° ³⁰³~~2315~~
N° D'ORDRE :
~~1440~~ 279

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M^{lle} Denise SONTAG

Licenciée ès Sciences

Assistante de la Chaire de Chimie Organique à l'Institut Catholique
de Paris

Titulaire du Prix Adrian 1933

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA
DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²⁰ Décembre 1933 devant la Commission d'examen

M. BLAISE..... *Président.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }
M. HACKSPILL } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 303 2315

N° D'ORDRE :

1446 279

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M^{lle} Denise SONTAG

Licenciée ès Sciences

Assistante de la Chaire de Chimie Organique à l'Institut Catholique
de Paris

Titulaire du Prix Adrian 1933

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA
DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Décembre 1933 devant la Commission d'examen**

M. BLAISE..... *Président.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. } *Examineurs.*

M. HACKSPILL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supé
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique célest
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie
CHARLES FABRY...	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PEREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
E. ESCLANGON....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM...	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE.....	Théories physiques.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PÉRÈS.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie génér.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.	TOUSSAINT.....	Technique aéronaut.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE BIEN AIMÉ

DE MON GRAND-PÈRE, ERNEST SCHMITT

Professeur de Chimie et de Pharmacie
à la Faculté catholique de Lille

A MA MÈRE

Témoignage d'amour et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

Monsieur le Chanoine LÉON PALFRAY

Professeur de Chimie organique à l'Institut catholique de Paris

*à qui je dois ma formation scientifique,
en témoignage de vive et profonde gratitude.*

A Monsieur SÉBASTIEN SABETAY

Chef de Service du Laboratoire de Recherches
des Établissements Haubigant S. A.

Avec toute ma reconnaissance.

A TOUS CEUX QUE J'AIME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

Par Mlle DENISE SONTAG.

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de la déshydratation des alcools. Suivant l'énergie de l'agent de déshydratation et les conditions de la réaction, on élimine une molécule d'eau, soit entre deux molécules d'alcool ce qui conduit à l'éther oxyde correspondant, soit aux dépens d'une seule molécule ce qui aboutit à la formation d'un carbure éthénique.

Les résultats obtenus à la suite d'un nombre considérable d'expériences ont été formulés dans une règle considérée comme élémentaire et classique : *l'aptitude à la déshydratation des alcools va en croissant à mesure que le degré de la fonction alcool s'élève* ; en d'autres termes, les alcools primaires sont plus difficiles à déshydrater que les secondaires et ceux-ci plus difficiles que les tertiaires. L'instabilité de ces derniers vis-à-vis des agents de déshydratation est telle que souvent, dans les réactions qui leur donnent naissance, on ne peut pas les isoler à l'état d'alcool et qu'on aboutit directement au carbure éthénique. C'est même une réaction de diagnose du degré de la fonction alcool.

Cependant on aurait pu remarquer que les agents de déshydratation généralement employés et dont l'action avait conduit à l'énoncé de cette règle, étaient toujours ou bien des *acides forts* (SO^4H^2 concentré, $\text{OP}(\text{OH})^3$, etc.) ou bien des sels facilement hydrolysables tels que Cl^2Zn , ou bien encore

des agents catalytiques supposant l'intervention de *températures élevées* soit 300°-400° (alumine, thorine, oxyde bleu de tungstène, silice, argile, kaolin, pierre ponce, porosite, phosphates calcinés).

Mais on aurait pu remarquer également qu'une autre circonstance, bien connue dans ses effets, pouvait aussi exercer une influence considérable sur l'aptitude à la déshydratation, à savoir : la mobilité plus ou moins grande de l'atome d'hydrogène en α par rapport à l'atome de carbone oxhydrylé et dont le départ est aussi indispensable que celui de l'oxhydryle pour la formation de la double liaison consécutive à l'élimination de H²O. On sait en effet que les alcools où la fonction est en β par rapport à un reste électronégatif : carbonyle, carboxyle, nitrile, sont particulièrement instables et que si les alcools β -aldéhydiques (aldols) peuvent être assez facilement préparés, en revanche les alcools β -cétoniques, β -carboxyliques, β -nitriles ne peuvent être isolés que par des procédés très spéciaux, faute de quoi on aboutit presque fatalement au dérivé α - β -éthénique correspondant. L'atome d'hydrogène, intercalé entre l'oxhydryle alcoolique et le groupement électronégatif et qui s'élimine avec l'oxhydryle en question, est dit *acide* par analogie avec l'atome d'hydrogène situé en α dans les composés du type malonique et dont l'acidité est d'ailleurs caractérisée par son aptitude à être remplacé par un atome d'un métal fortement électropositif, spécialement le sodium.

Mais alors ce caractère même d'acidité doit rendre cet atome d'hydrogène particulièrement sensible à l'action des bases alcalines, et nous avons pensé qu'au lieu d'utiliser l'action déshydratante des acides, on devrait pouvoir trouver dans les alcalis des agents de déshydratation particulièrement efficaces dans le cas où l'atome d'hydrogène, en α par rapport à l'oxhydryle serait lui-même contigu à un reste suffisamment électronégatif, et que, en dehors des restes fortement électronégatifs dont il a été question ci-dessus : CO, COOH,

CN, l'influence de restes beaucoup moins caractérisés, celle par exemple de C^6H^5 , pourrait être suffisante.

En outre, dans ce cas, il y aurait lieu de tenir compte de l'acidité propre de l'hydrogène oxhydrique. Or les alcools n'ont pas tous la même acidité, autrement dit, ils ne donnent pas tous des alcoolates avec la même facilité. On peut dire, à ce point de vue, que l'acidité de l'oxhydrique va en décroissant des alcools primaires aux tertiaires, c'est-à-dire varie en sens inverse du degré de la fonction,

L'objet principal de notre travail sera donc l'étude de l'action déshydratante des alcalis sur les alcools β -arylés.

L'idée première nous en a été suggérée par les résultats trouvés par S. Sabetay, qui, seul ou avec divers collaborateurs (1) a déjà montré l'action très différente qu'exerce la potasse sur les deux alcools phényléthyliques α et β . Des recherches qu'il a publiées, il résulte que le phényl-1-éthanol-1 (phénylméthylcarbinol) $C^6H^5 - CHOH - CH^3$, distillé sur la potasse fondue, ne subit aucune déshydratation, alors que le phényl-2-éthanol-1 (alcool β -phényléthylique) $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ est transformé presque quantitativement en styrolène. Il constate encore que des dérivés de cet alcool β -phényléthylique tels que le méthyl-2-phényl-2-éthanol-1 : $C^6H^5 - CH(CH^3) - CH^2OH$ et les amino-phényl-2-éthanol-1 : $NH^2 - C^6H^4 - CH^2 - CH^2OH$ subissent, sous l'action de la potasse fondue, cette même déshydratation, donnant naissance aux dérivés vinylés correspondants, tandis qu'au contraire le cyclohexyl-2-éthanol-1 $C^6H^{11} - CH^2 - CH^2OH$, où l'on remplace seulement le noyau phénylé par un noyau cyclohexanique, saturé, ne se déshydrate pas par ce même procédé.

Le fait que sous l'action de la potasse, l'alcool secondaire $C^6H^5 - CHOH - CH^3$ ne se déshydrate pas, alors que son

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), p. 69 et **47** (1930), p. 614 ; S. SABETAY et TCHANG-MINTSOU, *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), p. 842 ; S. SABETAY, J. BLEGER, Mme Y. DE LESTRANGE, *Bull. Soc. Chim.*, **49** (1931), p. 3 ; S. SABETAY, *C. R.*, **192** (1931), p. 1109.

isomère primaire $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ se déshydrate si facilement, nous paraît pouvoir être rattaché à la facilité de déshydratation des corps hydroxylés possédant un groupement méthylénique $- CH^2 -$ compris entre deux restes électronégatifs ci-dessus cités ; les deux restes électronégatifs étant ici : C^6H^5 d'une part, et l'oxyhydryle d'autre part.

Trois questions se posent alors :

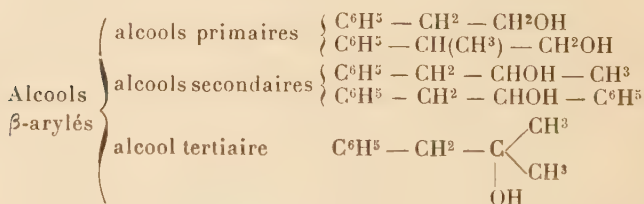
1^o Quelle sera l'influence de déshydratants non acides et, en particulier, alcalins, sur l'alcool β -phényléthylrique ?

2^o Quelle sera l'influence du groupe phényle en β , sur divers alcools primaires, secondaires et tertiaires ?

3^o Quelle sera l'influence, sur la fonction alcool primaire en β , de restes plus ou moins négatifs du genre phényle ?

Pour répondre à la première question, nous avons fait, dans le premier chapitre, en plein accord avec S. Sabetay, une étude systématique de l'action des principaux déshydratants sur l'alcool β -phényléthylrique, depuis les plus alcalins, comme la potasse, jusqu'aux plus acides comme SO^4H^2 ; divisant ces déshydratants en trois classes : les alcalins, les neutres et les acides, notant pour chacun d'eux l'influence de la température, qui est un facteur important de la déshydratation.

Afin d'élucider la deuxième question, nous étudierons, dans le chapitre II, l'action de la potasse fondue sur divers alcools β -arylés-primaires, secondaires, tertiaires, en comparant :



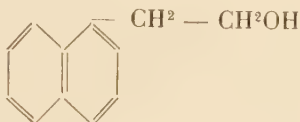
Un troisième chapitre traite de l'action de la potasse fondue sur des glycols arylés à la fois en α et en β .

glycol primaire-secondaire $C^6H^5 - CHOH - CH^2OH$

glycol bis-secondaire sym. $C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5$.

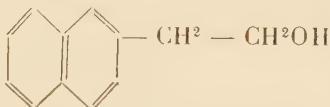
Nous avons alors cherché à connaître, pour répondre à la troisième question, ce qui se passerait si l'on remplaçait le noyau arylé en β , par un noyau naphthalénique, et nous avons comparé, dans le quatrième chapitre.

l'alcool α -naphtyléthylque
primaire



avec :

l'alcool β -naphtyléthylque
primaire



Ensuite, dans le cinquième chapitre, nous renforçons l'électronégativité du noyau par un substituant (halogène), et nous préparons et étudions :

les alcools bromophényléthyliques $\text{Br} - C^6H^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ et chlorophényléthyliques $\text{Cl} - C^6H^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, classe encore inconnue sur laquelle nous ferons réagir la potasse fondue.

Enfin, il était intéressant de comparer, avec nos alcools, les thiols correspondants. L'analogie entre S et O et surtout l'augmentation d'acidité des composés hydrogénés, si l'on passe de H^2O à H^2S , laissaient prévoir que les thiols correspondant à ces alcools se désulfhydrateraient aussi bien et même mieux que ne se déshydrataient ceux-ci sous l'action de KOH fondue. Ce sera l'objet d'un sixième chapitre.

En appendice, nous notons une possibilité d'identification de $C^6H^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ par l'acide oxalique, trouvée au cours de ce travail.

Une partie de ce travail a fait l'objet de cinq notes aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, en collaboration avec MM. L. Palfray et S. Sabetay. Deux autres Notes me sont personnelles.

*
..

Qu'il nous soit permis d'unir tout d'abord dans un même hommage affectueux et reconnaissant : Mlle Kirsch, à qui nous devons la réalisation de nos vœux, et Mlle Larthe, qui dirigea nos premiers pas dans la chimie, et qui n'ont cessé l'une et l'autre, depuis ce temps, de nous entourer de leur bienveillance affectueuse et éclairée.

C'est à M. le chanoine L. Palfray, qui, nous accueillant, jeune chimiste, comme assistante dans son laboratoire de chimie organique de l'Institut catholique de Paris, nous forma pour la recherche scientifique avec une paternelle bienveillance, tout en nous permettant de continuer nos études, que va ensuite, et surtout, toute notre reconnaissance. Qu'il en trouve ici l'expression émue pour tout ce qu'il a fait pour nous, et que nous ne saurions oublier dans l'avenir.

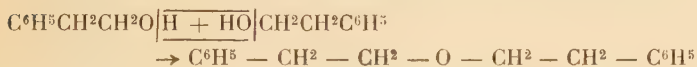
A ses côtés, ce nous est un bien agréable devoir de placer M. S. Sabetay, avec qui nous collaborons depuis plusieurs années. Ce présent travail n'est que l'élargissement et l'approfondissement, qu'il voulût bien nous confier, d'une question dont l'idée première lui revient. Pour la sympathique confiance qu'il nous a toujours témoignée, nous lui adressons un merci bien sincère.

Que M. le professeur Blaise, veuille bien agréer nos respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter la présidence de cette thèse.

CHAPITRE I

ACTION DE DIVERS DÉSHYDRATANTS SUR $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$

Jusqu'à présent, la déshydratation de l'alcool phényléthylique primaire a été réalisée par deux voies différentes. D'une part, les déshydratants acides, tels que SO^4H^2 et SO^4NaH provoquent le départ d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool, avec formation d'un éther-oxyde⁽¹⁾.



d'autre part, comme nous l'avons vu, en présence des déshydratants basiques (KOH fondue), les éléments de l'eau sont enlevés sur une seule molécule de l'alcool, et le produit unique de la réaction est un carbure éthénique, le *styrolène* ⁽²⁾.

Il était intéressant d'étudier systématiquement l'action de divers agents déshydratants pour déterminer les conditions les plus favorables à l'une ou à l'autre de ces deux réactions, et de voir si certains agents seraient capables de produire la déshydratation simultanément dans les deux sens.

A cette fin, nous avons fait deux séries d'expériences, toutes exécutées sur 1/5^e de molécule d'alcool, soit 24-25 g., le déshydratant étant mis dans les mêmes proportions, avec un excès de 50 o/o environ ⁽³⁾.

⁽¹⁾ J. B. SENDERENS, *C. R.*, **182**, (1926), p. 612 et **188** (1929), p. 1073.

⁽²⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), p. 69.

⁽³⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY, Mlle D. SONTAG, *C. R.*, **195** (1932), p. 1392.

ART. I. — CHAUFFAGE A REFLUX

Dans la première série, l'alcool β -phényléthylique était chauffé, à reflux, au bain d'huile, 1-2 heures, avec le déshydratant. On sait que le point d'ébullition de $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ est 219^0 ; et on verra, qu'en général, on n'obtient dans ces conditions ni éther-oxyde, ni styrolène. Les déshydratants sont sans action, l'alcool étant récupéré intact, sauf quelques cas particuliers.

1) Cl^2Zn , donne un peu d'éther-oxyde et des résines polyvinylées très probablement ;

2) P^2O^5 agit très violemment, même en refroidissant dans la glace, et donne aussi de l'éther-oxyde et des résines ;

3) $SOCl^2$. Nous avons fait cet essai, parce que Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat ⁽¹⁾ ont constaté que l'homologue supérieur de notre alcool, $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ se déshydrate par $SOCl^2$ lorsque l'on cherche à obtenir le dérivé halogéné — il se forme, dans leur cas, de l'allyl— et de l'isoallylbenzène, ce qui explique l'anomalie trouvée. Dans notre cas, $SOCl^2$ donne la réaction normale, soit $C^6H^5 - CH^2 - CH^2Cl$, à côté d'un peu de *mercaptan*, facilement décelable par son odeur ;

4) $(CH^3CO)^2O$ donne quantitativement l'acétate, même sans catalyseur ;

5) $CO^2H - CO^2H$ n'exerce aucune action déshydratante, mais en revanche conduit, d'une façon remarquablement facile, à la production d'un oxalate cristallisé dont nous étudierons en appendice l'utilisation ⁽²⁾.

Notons, à propos de cette réaction, que sur l'isomère secondaire : $C^6H^5 - CHOH - CH^3$, v. Auwers et Eisenlohr ⁽³⁾ ont montré que l'acide oxalique donne du styrolène

⁽¹⁾ Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT, *C. R.*, **188** (1929), p. 638.

⁽²⁾ Voir appendice, p. 18.

⁽³⁾ K. V. AUWERS, EISENLOHR, *J. Prakt. Chem.* [2] **82** (1910), p. 85.

comme il est normal dans l'action d'un déshydratant acide sur un alcool secondaire.

En revanche, Rosanoff, Tiasheboff et Nikiforoff ⁽¹⁾ déshydratent, par l'acide oxalique, les alcools primaires : alcool cyclohexyléthylique, cycloheptylcarbinol, et un alcool secondaire : alcool cycloheptylique, en carbures éthéniques correspondants ; ils n'ont pas, ici, de noyau benzénique.

Donnons un exemple de notre mode opératoire :

Action de Cl²Zn. — 24 g. de C⁶H⁵ — CH² — CH²OH sont chauffés à reflux pendant deux heures avec 26 g. de Cl²Zn. Celui-ci se dissout à chaud et reprécipite à froid. On remarque une fluorescence mauve. Le produit de la réaction est repris par l'eau, acidifié légèrement pour dissoudre un peu de ZnO formé, épuisé à l'éther, séché, puis l'éther étant chassé, fractionné par distillation dans le vide. On trouve :

1) E₁₆ = 167⁰-172⁰. 3 g. corps non éthénique, n'absorbant pas le brome chloroformique.

2) E₁₆ = 178⁰-180⁰-190⁰. 4 g. à fluorescence mauve dont les constantes sont :

$$n_D^{16,5} = 1,5562 ; \quad d_4^{16,5} = 1,0373 ;$$

d'où : R_D trouvé : 70,69 ; calculé pour C¹⁶H¹⁸O < $\frac{1}{3}$: 70,53

En vue de l'identifier, ce corps est soumis à l'action de BrH fumant (*d* = 1,78) en tube scellé, à 100⁰. Il donne C⁶H⁵ — CH² — CH²Br ; E₁₃ = 93⁰-96⁰ ; n_D¹⁵ = 1,5560, ce qui prouve que c'est l'oxyde de phényléthyle dont on est parti, et non pas du distyrolène, dimère possédant le même point d'ébullition que cet éther-oxyde.

3) résines solides, assez importantes, qui sont très probablement du styrolène polymérisé.

Notons que P²O⁵ donne des produits tout à fait analogues, mais la réaction est violente, déjà à froid.

⁽¹⁾ N. ROSANOFF, TIASHEBOFF, NIKIFOROFF, *J. Soc. Chim. R.*, **61** (1929), p. 2309 ou *Bull. Soc. Chim.*, **50** (1931), p. 136.

Nous avons rassemblé ci-dessous les résultats obtenus dans cette première série d'expériences.

DÉSHYDRATANTS ALCALINS

Lessives de potasse et de soude à 36°Bé, baryte anhydre (¹ ou baryte hydratée à 8H²O, chaux vive. On récupère l'alcool inaltéré.

DÉSHYDRATANTS NEUTRES

Alun calciné, acétate de sodium, sulfate de cuivre anhydre. On récupère encore l'alcool inaltéré.

Le chlorure de zinc fondu donne un peu d'éther oxyde et des résines.

DÉSHYDRATANTS ACIDES

Les réactions sont très variables :

(CH³CO)²O donne l'étheracétique quantitativement (E₁₇ = 110-114°)
COOH — COOH donne de l'alcool récupéré avec de l'oxalate)
F. = 51°-51°5.

P²O⁵ conduit à un peu de (C⁶H⁵ — CH² — CH²)²O et résines sans P.
SOCl² à C⁶H⁵ — CH² — CH²Cl (E₁₈ = 84°-87°) et traces de
C⁶H⁵ — CH²CH² — SH.

ART. 11. — CHAUFFAGE A T° ≥ 200°

Dans cette deuxième série d'essais, le déshydratant est chauffé, seul, avant l'introduction de l'alcool. On constate

(¹) H. S. BOOTH et L. H. MAC INTYRE (*Ind. Eng. Chem. Anal.*, éd., 2 (1930), p. 12) conseillent comme desséchant capable de remplacer avantageusement P²O⁵, l'emploi de BaO, utilisable à haute température, jusqu'à 1000°.

que pour que la déshydratation commence, il faut élever la température au moins jusqu'à 200° , ce que l'on contrôle au moyen d'un thermomètre plongeant dans la masse et ce seuil de température est déterminé pour chaque cas. On introduit à ce moment l'alcool goutte à goutte, on règle le chauffage pour maintenir la température constante ce qui fait que les produits de la réaction sont éliminés, au fur et à mesure de leur formation, par distillation et entraînement à la vapeur d'eau. Cette série d'expériences nous a conduit à des résultats plus intéressants.

A) DÉSHYDRATANTS ALCALINS

§ 1. *KOH caustique.* — Cette réaction sera étudiée à fond dans le chapitre II. Disons seulement qu'elle donne un rendement en styrolène de 90 o/o.

§ 2. *NaOH caustique.* — On se heurte ici à une difficulté pratique, la soude caustique attaquant le verre (et surtout le pyrex), à chaud, avec une extrême facilité, beaucoup plus vite que KOH. On constate que le rendement en styrolène (33 o/o) est très inférieur à celui obtenu avec KOH, même, déduction faite des 36 o/o de l'alcool récupéré.

§ 3. *BaO caustique.* — On obtient directement 12 g. de styrolène, soit un rendement de 60 o/o, à côté d'un peu de résine (2-3 g.) due très probablement à de la polymérisation.

Ces résultats étant intéressants, nous avons refait l'opération sur 171 g., espérant améliorer les rendements. Mais la réaction donne lieu à un grand boursoufflement de la masse, d'où grande augmentation de volume, ce qui occasionne des surchauffes en certains points, tandis que d'autres sont trop froids ; beaucoup de liquide reste ainsi adsorbé dans la masse formée ; il faut chauffer beaucoup plus longtemps, d'où résinification plus abondante, et le rendement en styro-

lène (22 g.) déduction faite de 88 g. d'alcool récupérés, n'est plus que 32 o/o au lieu de 60 o/o.

§ 4. $\text{Ba}(\text{OH})^2$, $8\text{H}^2\text{O}$. — Comme on pouvait le prévoir, ce corps laisse l'alcool inaltéré, même dans ces conditions de température ($t. = 250^\circ$), ce qui prouve la nécessité d'un déshydratant, en plus de l'action de la chaleur et de la présence d'un ion métallique.

§ 5. CaO et $\text{Ca}(\text{OH})^2$. — On obtient 4 g. de styrolène, ce qui, en tenant compte de 14 g. sur 24 g. d'alcool récupéré, donne un rendement de 50 o/o, peu élevé malgré tout.

§ 6. CO^3K^2 *sec.* — On a pu identifier un peu de styrolène, 1 g. environ, à côté de 21 g. d'alcool récupéré.

§ 7. CO^3Na^2 *sec.* — On récupère l'alcool intact.

Nous voyons donc que ces déshydratants basiques n'ont donné, à côté de l'alcool récupéré, qu'une quantité plus ou moins élevée de styrolène, sans traces d'éther-oxyde ; ils n'ont agi que dans un sens : en enlevant une molécule d'eau sur une molécule d'alcool ou rien.

B) DÉSHYDRATANTS NEUTRES OU SALINS

§ 1. *Alun sec.* — En suivant attentivement la réaction avec un thermomètre plongeant dans la masse, on constate que, par chauffage au bain d'huile, la réaction est très lente, à peu près nulle, et qu'il faut atteindre une température de 235° dans la masse pour que la déshydratation soit rapide ; il faut donc chauffer à feu nu.

La distillation des produits obtenus permet d'isoler plusieurs portions différentes ;

1) $E = 141^0\text{--}148^0$, 11-13 g. de styrolène. R_1 57-60 o/o ;

2) $E_{20} = 170^0\text{--}210^0$, 4 g. environ, fluorescence mauve,

$$n_D^{17} = 1,5601 ; \quad d_4^{17} = 1,0291 ;$$

RM_D trouvé : 70,96 ; calculé $C^{16}H^{18}O^{17} \frac{1}{3}$: 70,52.

Ce corps chauffé avec BrH fumant (1,78) donne un liquide :

$$E_{13} = 93^0\text{--}96^0 \text{ qui est } C^6H^2CH^2CH^2Br.$$

Le corps isolé était donc bien de l'éther-oxyde de phényl-éthyle.

§ 2. SO^4Cu *anhydre* (1). — Lorsque l'on introduit l'alcool la masse noircit et l'on perçoit l'odeur de l'anhydride sulfureux. Le distillat est en grande partie de l'alcool récupéré, on trouve cependant environ 3 g. de styrolène et 1 g. d'une portion : $E_{15} = 170^0\text{--}180^0$, pouvant contenir de l'éther-oxyde.

§ 3. $ZnCl^2$ *fondue*. — A reflux, nous avons vu que l'on obtenait de l'éther-oxyde et des résines. Ici, on obtient : 2 g. de styrolène $E = 135^0\text{--}140^0$, identifié par son dérivé dibromé. $F. = 71^0\text{--}72^0$.

1 g. d'alcool récupéré : $E. = 207^0\text{--}213^0$, identifié d'après la méthode de S. Sabatay (2) par la potasse fondue qui donne du styrolène, reconnaissable à son odeur (gaz d'éclairage) et à son dérivé dibromé solide $F. = 71^0\text{--}72^0$,

puis 2 g. $E_{4-3} = 160^0\text{--}280^0$, fluorescence mauve, enfin 12 g. de résines comme précédemment.

Les 2 g. de styrolène trouvés ici, font supposer que les résines obtenues sont du styrolène polymérisé.

Les déshydratants neutres se révèlent donc aptes à produire simultanément les deux réactions de déshydratation.

(1) Comparer les conclusions d'un travail tout récent de A. MEYER et M. TROT, *C. R.*, **196** (1933), p. 1231. Action de SO^4Cu anhydre sur alcools tertiaires $\rightarrow C^2H^{2a}$.

(2) S. SABETAY, *Ann. Chim. anal. et Chim. app.*, **2**, **41** (1929), p. 193 et *Bull. Soc. chim.*, **48** (1930), p. 172.

mono- et bi-moléculaire, puisque on trouve à la fois du styrolène, de l'éther-oxyde et des résines très probablement polyvinylées.

C) DÉSHYDRATANTS ACIDES

§ 1. *Acide oxalique*. — Dans le distillat on récupère 12 g. d'alcool inaltéré. Le résidu, 13 g. rectifié sous vide ($E_{4-3} = 221^0-223^0$. F. 50^0-51^0) est de l'oxalate de diphényl-éthyle ⁽¹⁾ R^t 43 o/o, en déduisant l'alcool récupéré; résultat tout à fait analogue à celui trouvé précédemment.

§ 2. *Anhydride phtalique* ⁽²⁾. — Le distillat ne contient que de l'alcool récupéré. Dans le ballon, après traitement avec CO_3Na^2 et épuisement, on caractérise 3-4 g. de styrolène par son dérivé dibromé.

§ 3. SO_4H^2 , $3\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾. — Donne $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{CH}^2)^2\text{O}$ uniquement.

§ 4. SO_4NaH ⁽⁴⁾. — Nous avons suivi la technique indiquée, en vue de compléter les constantes de l'éther-oxyde. Rendement : 72 o/o. Notons tout d'abord, que le liquide obtenu n'a pas la fluorescence mauve décrite dans la littérature. C'est un liquide odorant.

Constantes : $E_{15} = 180^05$; $n_D^{18,5} = 1,5488$; $d_4^{18,5} = 1,0141$; $R_D = 70,88$; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O} < \frac{1}{3}$: 70,53.

⁽¹⁾ Voir appendice p. 16.

⁽²⁾ ED. BRITTON, *Dow Chemical Co. C.*, 29, 1, 1613, utilise l'anhydride phtalique en milieu toluénique comme moyen de purification de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ — Il entraîne à la vapeur les impuretés et saponifie par KOH le monophthalate non entraîné.

⁽³⁾ J. B. SENDERENS, *C. R.*, 188 (1929), p. 1073.

⁽⁴⁾ J. B. SENDERENS, *C. R.*, 188 (1929), p. 1074.

§ 5. *Brome*. — Récemment employé comme déshydratant catalytique, nous avons cherché à savoir quelle serait son action. Ici, c'est le brome (2 cm³) que l'on fait tomber goutte à goutte sur l'alcool bouillant (24 g.) (1). On obtient un mélange de bromure et d'alcool non séparables par distillation (2).

Une première portion, 13-14 g. passe à 99°-106° sous 17 mm. L'indice de réfraction est : $n_D^{17} = 1,5490$ dans les têtes et $n_D^{17} = 1,5436$ dans les queues, plus riches en alcool. La densité moyenne de l'ensemble est $d_4^{17} = 1,2007$.

Une deuxième portion (9 g.) passe à 188°-189° sous 17 mm. Elle a pour indice de réfraction : $n_D^{16} = 1,5480$, c'est de l'éther-oxyde (C⁶H⁵ — CH² — CH²)²O, probablement.

§ 6. CH² $\begin{matrix} \text{SO}^2\text{Cl} \\ \text{SO}^2\text{Cl} \end{matrix}$ (3). — Rappelons ici que Schrœter (3) a montré que 49 g. de cet alcool chauffés pendant 7 heures à 165° avec 2 g. 5 de CH² $\begin{matrix} \text{SO}^2\text{Cl} \\ \text{SO}^2\text{Cl} \end{matrix}$ donnent d'abord dans le distillat un peu d'eau et de styrolène, puis dans le résidu du ballon, 27 g. de (C⁶H⁵ — CH² — CH²)²O.

..

Des faits ci-dessus il résulte que :

1) A part P²O⁵ qui réagit violemment, même à 0°, il y a un seuil de température au-dessous duquel la déshydratation ne se fait pas.

(1) V. p. 10 art. II

(2) C⁶H⁵ — CH² — CH²OH $E_{19} = 107^0-108^0$ $d_4^{13} = 1,0234$ $n_D^{18} = 1,5267$

C⁶H⁵ — CH² — CH²Br $E_{16} = 102^0$ $d_4^{17} = 1,3737$ $n_D^{17} = 1,5581$

(3) Il n'y avait pour nous aucun intérêt à répéter l'essai de G. SCHRÆTER (*Ann. chem.*, 418 (1919), p. 202).

2) Les milieux acides et neutres tendent à la formation de l'éther-oxyde ou du mélange éther-oxyde et styrolène.

3) Les milieux alcalins donnent *exclusivement* du styrolène.

4) Le déshydratant de choix est la potasse fondue qui donne un rendement à peu près quantitatif en styrolène. L'étude de cette dernière réaction va être décrite en détail dans le chapitre II.

Tout cela n'est valable que pour $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$, alcool- β -phényl-éthylque primaire. Car dans le cas de $C^6H^5 - CHOH - CH^2$ c'est au contraire SO^4H^2 et

SO^4NaH ⁽¹⁾; $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$ ⁽²⁾, $\begin{array}{c} COCl \\ | \\ COCl \end{array}$ ⁽³⁾, et en général les déshydratants acides qui conduisent au styrolène, alors que la potasse fondue ne déshydrate pas ⁽⁴⁾.

APPENDICE

Nous avons étudié ci-dessus l'action de l'acide oxalique anhydre sur $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$: 27 g. d'acide oxalique anhydre, chauffés à reflux avec 25 g. d'alcool phényléthylque, donnent après traitement habituel, deux portions. La première : $E_{18} = 107^{05} - 110^0$ est constituée par de l'alcool récupéré. La seconde $E_{18} > 220^0$, qui cristallise à froid, est insoluble dans l'eau et très soluble dans le benzène, l'acétone et le chloroforme froids, un peu moins soluble dans l'éther d'où la ligroïne ne le précipite pas ; soluble dans la

(1) J. B. SENDERENS, *C. R.*, **182** (1926), p. 612 et **188** (1929), p. 1073.

(2) K. v. AUWERS et F. EISENLOHR, *J. Pract. Chem.*, **82** [2], 1910, p. 85.

(3) R. ADAMS et L. F. WEEKS, *J. Am. chem. Soc.*, **38** (1916), p. 2518.

(4) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, **45** (1929), p. 69.

ligroïne et l'alcool bouillants, d'où elle précipite bien à froid. Elle absorbe lentement de la soude N/10, à froid. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles, et dans la ligroïne en tablettes brillantes et nacrées fondant à 51°-51°5, incolores, inodores (1). Ce corps est un oxalate de diphenyléthyle. Notons en passant que ce résultat contredit l'affirmation de Pfau (2), d'après lequel, seul donnerait un oxalate solide caractéristique ($F = 80^0$), l'alcool benzylique « les oxalates des homologues étant, d'après lui, liquides ».

Constantes de l'oxalate de diphenyléthyle

$(C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - O - CO.)^2$ ou $(C^{18}H^{18}O^4)$
 $F. = 51^0-51^05$; $E_2\ 3 = 221^0-223^0$ (sans décomposition).

Indice de saponification. — Subst. 1.1329; KOH N/1 trouvé : 7 cm³ 57; calculé : 7 cm³ 60; d'où M trouvé : 299,3; calculé pour $C^{18}H^{18}O^4$: 298.

Une des fonctions éther-sel est peu stable, elle est saponifiée lentement à froid, par NaOH N/10. Dans ces conditions, en effet, on trouve :

Subst. 0,2131; NaOH N/10 trouvé : 7,49 cm³; calculé : 7,15 cm³ (pour une fonction éther-sel).

Au contraire, v. Auwers et Eisenlohr (3) ont montré que $COOH - COOH$ agissant sur $C^6H^5 - CHOH - CH^2$ donne le styrolène, comme il est normal pour la déshydratation acide d'un alcool secondaire.

(1) Ce corps, non décrit dans la littérature, est cependant un produit commercial, annoncé comme possédant « une note intéressante ». Recristallisé dans l'alcool il devient absolument inodore, comme le nôtre, et fond à 51°-51°5, sans dépression par fusion mélangée.

(2) A. S. PFAU, *Perf. Record*, **16** (1925), p. 190.

(3) V. AUWERS et F. EISENLOHR, *J. prak., Chem.*, **11**, **82** (1910), p. 85.

D'autre part, Adams et Weeks ⁽¹⁾ étudiant l'action du chlorure d'oxalyle, ont montré qu'avec les alcools primaires il se forme l'ester correspondant; avec les alcools tertiaires on obtient, *en général*, le dérivé halogéné, tandis que les alcools secondaires et aussi certains alcools tertiaires donnent soit l'ester, soit des dérivés éthéniques. En particulier avec l'alcool benzylique ils ont obtenu l'ester qui fond à 80°5-81°5, et avec l'alcool phényléthylique secondaire ils ont eu le styrolène. Ces résultats sont intéressants à rapprocher de ceux que nous avons obtenus.

Un deuxième essai fait en vue d'augmenter le rendement en oxalate par utilisation d'un excès d'alcool, donne déjà 33 o/o au lieu de 15 o/o trouvés précédemment.

Dans un troisième essai, l'alcool tombe goutte à goutte sur l'acide oxalique fondu. Le rendement s'élève alors à 43 o/o.

L'oxalate obtenu étant un solide stable, bien cristallisé, facile à préparer, nous a paru un corps intéressant à retenir pour l'identification de $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$; de même que Pfau (*loc. cit.*) avait préconisé celui de $C^6H^5 - CH^2OH$.

Nous nous sommes arrêtée à la technique suivante : prendre 5 gouttes d'alcool phényléthylique primaire ($d = 1,03$) et 0 g. 1 d'acide oxalique anhydre. Chauffer à feu nu, à l'ébullition, pendant 1 à 2 minutes. Ajouter 1 cm³ d'eau, porter de nouveau à l'ébullition, afin d'éliminer l'acide oxalique restant, refroidir. Additionner de 2 cm³ d'alcool à 95° pour faire cristalliser, refroidir et frotter avec un agitateur pour amorcer, essorer sur un clou de Willstätter, laver enfin avec un peu d'alcool froid.

Le corps ainsi obtenu fond à 50°-50°5 (Maquenne). Recristallisé dans l'alcool à 80° à chaud, refroidi, etc. F. = 51°-51°5.

(1) R. ADAMS et F. WEEKS, *J. Am. chem. Soc.*, 38 (1916), p. 2518.

S. Sabetay (1) a indiqué une autre méthode d'identification de cet alcool qui semble plus sélective mais moins rapide que la nôtre.

(1) S. SABETAY, *Ann. chim. anal. et chim. app*, [2], **11** (1929), pp. 193-195 et *Bull. Soc. chim.*, **48** (1930), p. 172.

CHAPITRE II

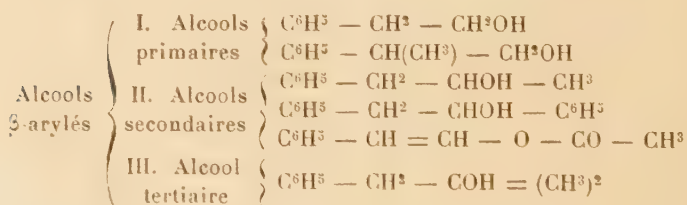
DÉSHYDRATATION POTASSIQUE DES ALCOOLS β -ARYLÉS

Nous venons de voir que les déshydratants alcalins, et en particulier la potasse fondue, déshydratent très facilement l'alcool β -phényléthylrique primaire pour donner le styrolène, ce qui met en évidence le rôle électronégatif du reste arylé fixé en β .

Que se passera-t-il si la fonction alcool, dans la même position relative, est, non plus primaire, mais secondaire ou même tertiaire ? Doit-on s'attendre à ce que la facilité de déshydratation croisse avec l'élévation du degré ? ou bien l'action de la potasse va-t-elle s'exercer dans d'autres directions ?

Nous sommes donc ainsi amenée à comparer l'action de KOH sur toute une série d'alcools homologues de l'alcool phényléthylrique primaire substitués soit en α , soit en β .

Nous diviserons ce chapitre en trois sous-groupes :



ART. I. — ALCOOL PRIMAIRE β -ARYLÉA) *Phényl-2-éthanol-1 (alcool- β -phényléthylrique)*

Comme nous l'avons indiqué p. 7, la déshydratation potassique de l'alcool phényléthylrique primaire a déjà été étudiée par S. Sabetay ⁽¹⁾. Nous nous sommes proposé spécialement ici d'en préciser les conditions.

Quelques essais préliminaires nous ont montré qu'il n'était nullement nécessaire, pour la déshydratation, d'employer de la potasse anhydre. En effet, si l'on fait tomber goutte à goutte, sur 46 g. de potasse en plaques fondue, 9 g. d'eau, on recueille 14 g. de distillat qui n'est autre chose que de l'eau. Ainsi, non seulement l'eau ajoutée s'élimine, mais elle est encore accompagnée d'une partie de celle qui était incluse dans la potasse. Donc, la potasse du commerce, titrant 75-90 o/o de potasse réelle, suffit parfaitement pour ces réactions.

En outre, il n'est pas nécessaire d'employer une quantité de KOH correspondant à la quantité d'alcool, soit molécules égales. Si l'on élimine au fur et à mesure, par distillation, les produits formés, soit styrolène et eau, une petite quantité de potasse, 20 g. environ, peut servir à déshydrater près de 900 g. d'alcool. Seul le manque de matière première nous a obligée à arrêter la réaction que l'on aurait pu continuer pour ainsi dire indéfiniment ⁽²⁾.

Voici le détail d'une opération : dans un ballon en verre à parois épaisses (un appareil en cuivre ou en fonte serait tout indiqué, mais pour les essais il était nécessaire de voir à l'intérieur) muni d'une colonne Vigreux, puis d'un réfri-

⁽¹⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, **45** (1929), p. 69 et **47** (1930), p. 614.

⁽²⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY et D. SONTAG, *C. R.*, **193** (1931), p. 941.

gérant descendant et d'un récepteur, on chauffe, à feu nu, 20 g. de KOH caustique. Au moyen d'une ampoule à robinet, on fait tomber, en mince filet, l'alcool β -phényléthylique primaire, $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$, en tout 872 g. La distillation commence, et on la maintient régulière en réglant la température à 140°-150°. On recueille ainsi une émulsion : styrolène + eau. Le carbure, séparé par décantation, est séché sur CO^3Na^2 , puis distillé en présence d'un peu d'hydroquinone, sous pression convenablement réduite, afin d'éviter la polymérisation, en ayant bien soin, toutefois, de refroidir énergiquement si l'on veut éviter des pertes de styrolène par entraînement dans la trompe ; on a ainsi recueilli 565 g. de styrolène pur : $E_{53} = 63.05$.

Déduction faite de l'alcool qui, versé trop vite, a échappé à la réaction et a été récupéré (140 g.), le rendement est ainsi d'au moins 90 o/o. Il est en réalité certainement plus élevé et à peu près quantitatif, puisque l'on ne trouve aucun résidu : un peu de styrolène doit échapper à la condensation et partir dans la trompe.

On disposait jusqu'à présent d'un certain nombre de méthodes d'obtention du styrolène, à partir, soit de l'alcool secondaire correspondant, des dérivés halogénés, aminés, des acides, des carbures, et S. Sabetay les a rappelées dans le passage cité ci-dessus (1).

Il est intéressant de comparer ces méthodes à celle que nous venons de décrire.

On voit que celle-ci est de beaucoup la plus pratique (2) et se recommande par les avantages suivants :

1° elle donne de très bons rendements, à peu près quantitatifs ;

2° le réactif alcalin ne provoque aucune polymérisation

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim*, 45 (1929), p. 69 et pp. 842, 843.

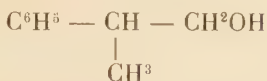
(2) Meilleure en particulier que celle indiquée par *Organic Synthesis*, à partir de l'acide cinnamique.

du produit, contrairement aux agents acides employés jusqu'ici ;

3° la matière première est très bon marché, l'alcool phényléthylque primaire étant d'un prix très inférieur à celui du secondaire et de plus la réduction catalytique directe du groupe carboxyle en groupe alcool primaire, récemment réalisée (1) doit permettre la préparation encore plus économique de l'alcool β -phényléthylque primaire ;

4° la méthode décrite est simple et rapide, et est d'ailleurs déjà utilisée industriellement en Suisse.

B) *Méthyl-2-phényl-2-éthanol (alcool hydratropique)*



La déshydratation potassique de l'alcool hydratropique a déjà été effectuée par S. Sabetay (2).

Ce corps, possédant un C asymétrique, est dédoublable en isomères optiques. On pouvait donc se demander si l'action déshydratante de la potasse ne serait pas sélective par rapport à l'un de ces isomères, c'est-à-dire si elle ne se ferait pas plus rapidement aux dépens de l'un des deux, ce qui devait laisser un résidu doué d'une activité optique décelable.

Pour cela on a chauffé à feu nu 27 g. d'alcool hydratropique, optiquement inactif, avec 14 g. de KOH en pastilles. Lorsque la moitié, à peu près, de l'alcool est déshydratée on arrête le chauffage et le résidu, non déshydraté, est repris par l'eau, HCl, épuisé à l'éther, séché et distillé. L'alcool ainsi recueilli est examiné au polarimètre.

Le pouvoir rotatoire étant nul, comme à l'origine, c'est,

(1) D. H. KILLEFFER, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. XXV, n° 2, ind Ed., février 1933.

(2) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, 47 (1930), p. 614.

donc que les deux isomères optiques semblent se déshydrater par KOH avec la même facilité et la même vitesse.

ART. II. — ALCOOLS SECONDAIRES β -ARYLÉS

A) Phényl-1-propanol-2 (méthylbenzylcarbinol)



Nous avons préparé ce corps par action de $\text{CH}^3.\text{CHO}$ sur $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{Mg} - \text{Cl}$, suivant la technique habituelle.

64 g. de cet alcool (1 mol.) $E_{45} = 100^0-101^0-102^0$, ont été introduits goutte à goutte sur 56 g. de KOH fondue (1,5 mol.). La masse jaunit et se solidifie immédiatement. A la surface il se forme une croûte blanche que se boursouffle, puis la réaction s'apaise et la distillation devient régulière. On recueille 54 g. de distillat brut, passant entre 100^0 et 200^0 , et dont on sépare par décantation 5 g. d'eau. Après redistillation des produits on trouve :

1^o 1 à 2 g. passant à 110^0-115^0 c'est du toluène, identifié, suivant la technique décrite par Mulliken (3), par son dinitro 2-4, F. = 70^0 sans dépression par fusion mélangée avec un échantillon synthétique.

2^o 16 g. passant à $160^0-175^0-180^0$. C'est du propényl-benzène, $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$, identifié par son dérivé dibromé F. = 65^05-66^0 ;

3^o 21 g. d'alcool récupéré $E_{45} = 100^0-103^05$.

On aboutit donc ici : a) à de l'alcool récupéré ; b) à un peu de toluène provenant de la scission de la molécule ; c) à 30 o/o de propénylbenzène (43 o/o si l'on déduit l'alcool récupéré).

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, **47** (1930), p. 614.

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.*, 1932, **194** 2065.

(3) MULLIKEN, *Identification of pure organic compounds*. John Wiley and Sons. New-York (1922), I, p. 202.

Le rendement en carbure éthénique baisse rapidement par rapport à l'homologue inférieur.

Un essai fait en chauffant, à reflux, au bain d'huile, pendant 2 h. 30, 19 g. de cet alcool avec 16 g. de KOH, en vue d'augmenter le rendement en carbure éthénique nous a montré que, dans ces dernières conditions, la déshydratation n'a pas lieu. L'alcool est récupéré intact, ce qui prouve que l'élimination des produits est une condition indispensable de la possibilité de la réaction.

On voit ainsi que l'alcool secondaire s'est déshydraté beaucoup moins facilement que l'alcool primaire correspondant.

B) *Diphényl-1-2-éthanol (Phénylbenzylcarbinol)*



Nous avons préparé cet alcool par action de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHO}$ sur $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{MgCl}$. Les produits de la réaction ayant un point d'ébullition élevé, la déshydratation a été effectuée sous un vide partiel : 42 g. de cet alcool, F. = 65°, ont été chauffés avec 22 g. de KOH sous un vide de 40 mm. environ.

On recueille 20 g. de distillat brut, cristallisé en partie, dont 2 g. d'eau, où l'on perçoit une odeur de toluène. Les cristaux obtenus sont purifiés par cristallisation fractionnée en 5 portions et identifiés par fusion mélangée avec le stilbène (diphényl-1-2-éthène).

1) 2 g. 5. F. = 119°-120°, pas de dépression.

2) 2 g. 5. F. = 118°-119°, pas de dépression.

3) 1 g. 5. F. = 107°-110°, F. monte.

4) 0 g. 5. F. = 70°-86°, F. monte.

5) 2 g. F. = 45°, F. monte.

Donc, en tout, 7 à 8 g. de stilbène (F. = 124°) mélangés d'un peu d'alcool inaltéré (F. = 65°).

Le résidu alcalin du ballon est alors étudié α) Epuisé au chloroforme il fournit 8 g. d'un corps F. = 83°, d'où, par

cristallisations fractionnées, on isole les portions suivantes, comparées à leur tour avec le stilbène par fusion mélangée :

2 g. 2. F. = 107°, F. monte.

0 g. 5. F. = 95°, F. monte.

0 g. 7 à 1 g. F. = 49-50°, F. monte.

1 à 2 g., queues.

β) Le résidu laissé par le chloroforme, épuisé ensuite à l'éther, donne 2 g. F. = 105°. Les portions α et β sont donc des mélanges de stilbène et d'alcool à peu près inséparables par cristallisations fractionnées sur de petites quantités. Un essai de séparation par entraînement à la vapeur n'a pas donné de meilleurs résultats car les deux corps sont à peu près également entraînables.

Cependant, on peut affirmer la présence du stilbène, 7 à 11 g., ce qui donne un rendement de 18 à 22 o/o en carbure éthénique, chiffre encore inférieur à celui trouvé pour $C^6H^5 - CH^2 - CHOH - CH^3$. Ce résultat confirme assez bien notre hypothèse. En effet, ici, le groupement alcool — CHOH — se trouve placé entre deux restes phényle, l'un en α comme dans $C^6H^5 - CHOH - CH^3$, il ne doit donc pas se déshydrater; l'autre en β comme dans $C^6H^5 - CH^2 - CHOH - CH^3$, il donnerait alors 30 o/o de carbure éthénique environ. Ces deux actions inverses doivent se contrarier. Or, on trouve un peu de stilbène.

Faut-il conclure que l'action antagoniste du phényle en α a beaucoup moins d'influence que celle de l'autre phényle en β ?

Pour répondre à cette question, il faut se rappeler les résultats énoncés par Sudborough (1) : la simple distillation de cet alcool, sous la pression atmosphérique, le transforme en stilbène et eau. Mais nos essais montrent que, distillé sous vide partiel, 40 mm. environ, il ne donne pas de stilbène.

(1) J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 67 (1895), p. 605,

D'autre part, Limpricht et Schwanert ⁽¹⁾ ont montré que par action de la potasse alcoolique à 170° ou chauffage court avec SO^4H^2 dilué ($\text{SO}^4\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$) on obtient aussi du stilbène et de l'eau.

P. Schorigin ⁽²⁾, étudiant l'action du sodium sur $(\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2)^2\text{O}$ recueilli de la désoxybenzoïne $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{C}^6\text{H}^5$, à côté d'un peu de stilbène « provenant de la déshydratation du carbinol » et aussi de l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{COOH}$.

On en conclut que la déshydratation que nous avons observée ne peut être due à la seule action de la chaleur et qu'il est nécessaire d'invoquer l'influence du catalyseur alcalin sur l'alcool β -arylé.

C) *Acétate de styryle* $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Si, par action de KOH , $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ donne le styrolène, on pouvait penser qu'un alcool β -arylé déjà éthénique conduirait au carbure éthyrique correspondant ou phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{CH}$. Or, un alcool de ce type $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CHOH}$ n'est autre chose que la forme éno-

lique de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.

Mais Semmler ⁽³⁾, puis v. Auwers et Eisenlohr ⁽⁴⁾ ayant isolé l'éther acétique correspondant ⁽⁵⁾, on pouvait espérer que l'enlèvement de CH^3COOH sur cet acétate, correspondant à l'enlèvement d'une molécule d'eau sur l'alcool, nous conduirait au carbure éthyrique attendu : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

(1) LIMPRICHT et SCHWANERT, *Ann.*, **155** (1922), p. 62.

(2) P. SCHORIGIN, *C. B.*, **1**, 1926, p. 73.

(3) F. W. SEMMLER, *Ber.*, **42** (1909), p. 589.

(4) K. v. AUWERS et F. EISENLOHR, *J. prakt. Chem.* [3], **82** (1910), p. 100.

(5) On obtient cet éther par action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde. v. Auwers et Eisenlohr notent l'emploi de CH^3COONa comme catalyseur. Semmler n'en parle pas. Pratiquement nous avons constaté qu'en opérant comme Semmler on n'obtient rien. En présence de CH^3COONa au contraire la réaction s'effectue bien.

25 g. de cet acétate $E_{15} = 124^0-126^0$, sont versés goutte à goutte sur 30 g. de KOH fondue. Le distillat rectifié donne :

1) $E. = 90^0-110^0-115^0$, soit 8 g. de toluène, identifié d'après Mulliken ⁽¹⁾ par son dérivé dinitré 2-4. $F. = 70^0$.

2) $E. = 218^0-245^0$ qui est l'acétate récupéré.

Dans le résidu alcalin du ballon on ne trouve que SiO_2 provenant de l'attaque du verre.

Il y a donc coupure de la molécule. Pour confirmer ce résultat, nous avons traité, de la même façon, 24 g. de l'aldéhyde phényléthylque lui-même par 32 g. de potasse fondue. Il a été trouvé 1 g. à 1 g. 6 de toluène, beaucoup moins que dans le cas précédent.

De même, 10 g. de phénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv CH$ ($E. = 143^0-145^0$) traités par 7 g. de KOH ont été retrouvés inaltérés.

Il faut donc conclure que l'acétate d'énol se coupe en toluène avant saponification, ce qui empêche évidemment la formation du carbure éthylique.

De son côté, Semmler ⁽²⁾ a montré que, par chauffage avec de l'eau ou un acide organique dilué, en tube scellé à 100^0-110^0 , il y a bien coupure de l'acétate en $C^6H^5 - CH^2$

$- C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ et CH^3COOH , et que la réduction de l'éther-sel conduit bien aussi à $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$.

Art. III. — ALCOOL TERTIAIRE β -ARYLÉ

Méthyl-2-phényl-1-propanol-2 ⁽³⁾

(*Diméthylbenzylcarbinol*) $C^6H^5 - CH^2 - COH(CH^3) - CH^3$

Il était important d'étudier maintenant la manière dont se comporterait un alcool tertiaire β arylé.

⁽¹⁾ MULLIKEN, *loc cit.*, I, p. 202.

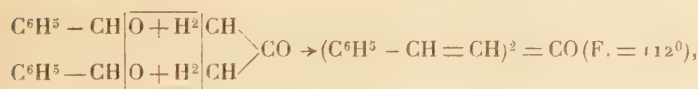
⁽²⁾ F. W. SEMMLER, *Ber.*, 42 (1909), p. 589.

⁽³⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.* 1932, 194, 2065.

On pourrait concevoir la préparation de cet alcool par condensation, en présence d'alcali, du toluène avec l'acétone, condensation analogue à celle de $R - CO - CH^3$ sur $CH^3 - CO - CH^3$ où nous remplacerions $R - CO$ par C^6H^5 . Pratiquement, il est bien plus commode de condenser $C^6H^5 - CH^2 - MgCl$ avec $CH^3 - CO - CH^3$.

100 g. de cet alcool ainsi obtenu, $E_{43} = 100^{05} - 102^0$, sont introduits goutte à goutte sur 56 g. de KOH fondue. La masse se colore en rouge, on recueille 88 g. de distillat qui passe entre 80^0 et 174^0 et contient 5 g. d'eau. On décante, le liquide est séché directement sur SO^4Na^2 puis rectifié plusieurs fois par distillations successives.

1) $E. = 62^0 - 65^0 - 67^0$. Cette portion est constituée par 6 g. d'un mélange d'acétone et de carbure, à odeur caractéristique. Il donne une combinaison bisulfitique. Traité par $C^6H^5 - CHO$, en milieu alcalin, d'après Mulliken ⁽¹⁾, ce mélange brut fournit un précipité de dibenzylidène acétone :



identifié par fusion mélangée avec un échantillon synthétique, d'où l'on conclut à la présence d'acétone. Cependant une partie du liquide étant insoluble dans l'eau, il y a un deuxième corps formé en même temps.

2) La deuxième portion $E. = 64^0 - 82^0$, 7 g., est un mélange du même genre.

3) La troisième portion $E. = 109^0 - 110^0$, 30 g., est du toluène reconnaissable à l'odeur et à son dinitro $F. = 70^0$ ⁽²⁾.

4) Enfin une quatrième portion $E. = 145^0 - 210^0$, 19 g., est de l'alcool récupéré.

Dans aucune de ces portions, il n'a été trouvé trace du

⁽¹⁾ MULLIKEN, I, p. 148 (v. p. 24, note 3).

⁽²⁾ MULLIKEN, *loc. cit.*, I, p. 202 (v. p. 28).

carbure $C^6H^5 - CH = C \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$ (E. = 179°-181°) qui serait résulté de la déshydratation de l'alcool mis en œuvre.

20 o/o de l'alcool sont récupérés, le reste est coupé en acétone + toluène, c'est-à-dire qu'il y a retour aux éléments générateurs par une réaction inverse de la condensation telle qu'on aurait pu la provoquer en milieu alcalin (type Claisen).

Donc : à basse température, l'alcali (étendu) condense ; à haute température, l'alcali (concentré) coupe.

Notons ici la différence profonde d'action qu'exercent KOH et SO^4H^2 puisque Tiffeneau et Orekhoff ⁽¹⁾ ont montré que 100 g. de ce même alcool dissous dans 100 g. d'anhydride acétique et 10 à 15 gouttes de SO^4H^2 donne, après un chauffage de 3 heures au bain-marie et traitement habituel, 90 o/o de diméthylstyrolène.

D'autre part, Grignard et Chambert ⁽²⁾ observent que ce même alcool se déshydrate quand on le distille à la pression atmosphérique à travers un tube chauffé. Si on fait croître la température, il y a coupure, laquelle coupure est favorisée par la laine de verre, tandis qu'au contraire, la pierre ponce et la brique provoquent la déshydratation seule. En particulier, par distillation, à la pression atmosphérique et passage dans un tube de verre à 600°, ils constatent la coupure cétonique avec un rendement de 60 o/o en $CH^3 - CO - CH^3$.

∴

Avant de conclure sur la variation d'acidité des atomes d'hydrogène compris entre C^6H^5 et l'oxhydryle alcoolique, surtout primaire, nous avons cherché s'il n'y aurait pas quelque méthode capable de mettre en évidence cette acidité,

⁽¹⁾ M. TIFFENEAU et A. OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, **29** (1921), p. 814.

⁽²⁾ V. GRIGNARD et F. CHAMBERT, *C. R.*, **182** (1926), p. 299.

si faible qu'elle soit par rapport à celle du reste méthylénique compris entre les deux groupes franchement électro-négatifs. Il nous a paru qu'on pourrait peut-être la chercher dans deux voies différentes, et traiter l'alcool phényléthylique :

1^o Par le diazométhane qui, comme on le sait, méthyle les oxhydrides dont l'H est suffisamment mobile ;

2^o Par l'amidure de sodium, pour essayer de soder le méthylène en α .

A vrai dire, aucun résultat positif n'a pu en être déduit, cependant il n'est pas sans intérêt de décrire la marche de ces deux essais.

1^o Action du diazométhane.

1/5^e de molécule de notre alcool est mis à réagir avec 1/5^e de molécule de diazométhane dissous dans l'éther, suivant la méthode de Arndt (1), pendant 3 semaines, à froid. Les produits de tête, dosés par un Zeisel montrent la présence d'une petite quantité (0 g. 1 environ) du corps cherché : $C^6H^5-CH^2-CH^2-O-CH^3$, soit un rendement de 0,5 0/0 environ, à côté de l'alcool récupéré intact.

Fait comparativement sur l'alcool benzylique, l'essai a révélé un rendement en corps méthoxylé tout à fait voisin : 0,4 0/0 environ. Ces quantités sont trop minimes et leur poids trop imparfaitement connu puisque l'on a affaire à des mélanges, pour pouvoir en tirer des conclusions valables. Elles nous montrent cependant une certaine acidité de l'H de la fonction alcool, ce qui n'est pas sans intérêt.

2^o Essai de sodation et méthylation en α de $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$.

On sait que les « méthylènes actifs » ont leurs hydrogènes remplaçables par le sodium. Aurons-nous ici des restes

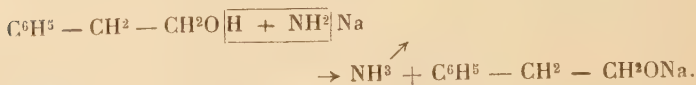
(1) F. ARNDT, *Zeits. für ang. Chemie*, **43** (1930), p. 444.

suffisamment électronégatifs pour provoquer cette substitution? C'est que nous avons essayé de voir par l'action de l'amidure de sodium en milieu xylénique.

P. Carré et D. Libermann (1) viennent de montrer que le nitrile correspondant : $C^6H^5 - CH^2 - C \equiv N$, se sode très bien en milieu éthéré.

Sur 2/5^e de molécule de NH^2Na dans du xylène sec, on fait tomber goutte à goutte 1/5^e de molécule d'alcool phényléthylique; il y a échauffement, formation d'une masse blanche gélatineuse, tandis qu'il y a départ de NH^3 ↗.

Première phase :

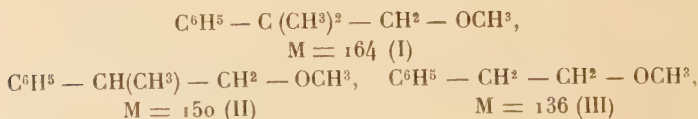


On chauffe 5 jours à reflux. Au papier de tournesol on décèle toujours un peu d'ammoniaque, ce qui laisse espérer que l'action n'est pas nulle en α . Puis on ajoute 2/5^e mol. + 10 o/o de ICH^3 , et l'on chauffe à reflux, au bain d'huile, 2 jours.

Après traitement à l'eau et à HCl dilué, on distille en fractionnant plusieurs fois. Il y a un palier net à : $E_{17} = 79^0-81^0$, où 4 g. 2 passent à cette température.

Constantes de cette portion. — $E_{17} = 79^0-81^0$; $d_4^{24} = 0,9416$; $n_D^{23,5} = 1,4992$.

Dans le calcul de la réfraction moléculaire, il faut se rappeler que trois corps sont possibles :



	I	II	III
R_D trouvé	51,16	46,79	42,42
R_D calculé	51,04	46,42	41,80
$-OCH^3$ o/o calculé . . .	18,90	20,66	22,79

(1) P. CARRÉ, D. LIBERMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 53 (1933), p. 264.

Un Zeisel fait sur cette portion, nous donne : — OCH^3 o/o trouvé : 20,37, ce qui correspondrait au corps : C^6H^5 — $\text{CH}(\text{CH}^3)$ — CH^2 — OCH^3 . Mais il y avait encore de l'alcool phényléthylique libre. On a donc redistillé sur Na, afin d'éliminer ce corps. On a : $\text{E}_{15} = 78^{05}$ - 79^0 , 2-3 g. dont $n_D^{25} = 1,4970$. Un nouveau Zeisel donne : OCH^3 o/o trouvé : 22,59; or C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — OCH^3 a 22,79 o/o — OCH^3 —. On arrive donc à cette conclusion qu'il n'y a pas eu de méthylation en α , ce qui ne saurait trop nous étonner tout de même, puisque, si dans C^6H^5 — CH^2 — CH^2OH on a deux restes un peu électronégatifs, dans C^6H^5 — CH^2 — CH^2ONa , qui se forme en premier lieu, l'électronégativité de l'oxhydyle est tout de suite anéantie par suite du remplacement de H par Na.

Les constantes de C^6H^5 — $\text{CH}(\text{CH}^3)$ — CH^2 — OCH^3 ne semblant pas connues, nous avons préparé ce corps à partir du méthyl-2-phényl-2-éthanol (alcool hydratropique) par sodation au moyen de NH_2Na , puis méthylation par ICH^3 . C'est un liquide d'odeur humique, légèrement fleurie.

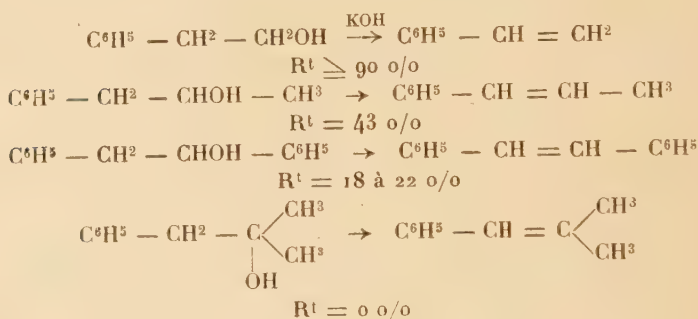
Dosage (Zeisel) — OCH^3 o/o, trouvé : 20,98; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$: 20,66.

Constantes. $\text{E}_{17} = 84,5$ — $85,5^6$; $d_4^{22} = 0,9370$; $n_D^{22} = 1,4976$; R_D trouvé : 46,89; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O} < \sqrt[3]{46,422}$.

..

De cette étude, il résulte nettement que l'axiome d'après lequel l'aptitude des alcools à la déshydratation va en croissant à mesure que le degré de la fonction s'élève doit être retouché. Dans le cas des alcools β -arylés, et sous l'action de la potasse fondue, la tendance à la déshydratation est exactement inversée et va en décroissant quand on passe de l'alcool primaire au secondaire et au tertiaire. Cette propriété est en rapport avec l'acidité de l'oxhydyle alcoolique, acidité qui va en décroissant du primaire au tertiaire,

comme en témoignent les chaleurs de formation des alcoolates. La mobilité des atomes d'hydrogène du groupement $-\text{CH}^2-$, compris entre un radical électronégatif C^6H^5- dont l'influence reste constante, et une fonction alcool dont l'influence est maximum quand celui-ci est primaire, est donc la plus grande possible en présence de l'oxhydryle le plus acide, c'est-à-dire de l'oxhydryle primaire :



CHAPITRE III

ACTION DE LA POTASSE FONDUE SUR LES GLYCOLS ARYLÉS

Deux glycols de ce type nous ont paru dignes d'intérêt :

I. — Un glycol primaire-secondaire : le phényl-éthanediol (phénylglycol) $C^6H^5 - CHOH - CH^2OH$ où une fonction alcool est en α , comme dans $C^6H^5 - CHOH - CH^3$ et l'autre en β , comme dans $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$.

II. — Un glycol secondaire-secondaire symétrique : le diphenyl-1.2.éthanediol (hydrobenzoïne) $C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5$, où l'on retrouvait encore plus typique le cas déjà traité de $C^6H^5 - CH^2 - CHOH - C^6H^5$, où une fonction alcool est arylée à la fois en α et en β .

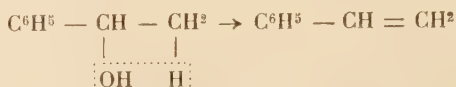
Art. I. — PHÉNYLÉTHANEDIOL $C^6H^5 - CHOH - CH^2OH$.

Ce glycol a été préparé à partir du styrolène, ce qui revient à prendre comme point de départ l'alcool phényl-éthylique primaire. Suivant la technique d'Evans et Morgan ⁽¹⁾ c'est-à-dire par l'intermédiaire du dérivé bromé (Br + éther) : $E_{17} = 137^0-141^0$, qui, traité par l'acétate de plomb, en milieu acétique, donne le diacétate correspondant lequel enfin, par hydrolyse ($CO^3K^2 + H^2O$) conduit au phénylglycol.

(1) W. L. EVANS et H. MORGAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913); p. 58

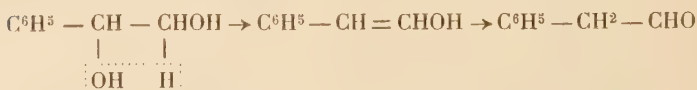
Malgré plusieurs recristallisations très soignées, — dans l'éther + ligroïne en particulier —, les très beaux cristaux obtenus fondent à 63° (Maquenne), au lieu de 67° comme l'indiquent les auteurs américains.

La déshydratation du phénylglycol pose un problème très intéressant, du fait de l'existence des deux fonctions alcool, l'une primaire, l'autre secondaire. On sait d'une part, que par déshydratation acide, on transforme le phénylméthylcarbinol, en styrolène :

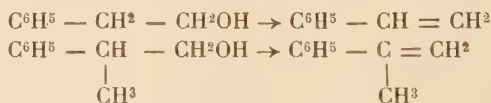


avec formation intermédiaire d'un éther-sel de l'acide minéral aux dépens de l'oxyhydre secondaire.

De même Zincke, Breuer ⁽¹⁾, puis Tiffeneau ⁽²⁾, en chauffant le phénylglycol avec SO⁴H², ont obtenu l'aldéhyde phénylacétique, ce qui prouve que la déshydratation s'est opérée de même aux dépens de l'oxyhydre secondaire, d'après le schéma :



Au contraire, Sabetay a montré que par KOH, on déshydratait avec la plus grande facilité l'alcool β-phényléthylique primaire en styrolène, et son homologue, l'alcool hydratropique, en méthylstyrolène :

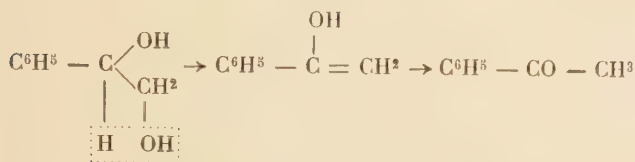


Par conséquent, on devait prévoir que, dans le cas du phénylglycol, et sous l'action de ce même réactif, c'est aussi

(1) TH. ZINCKE, *Ann. Chem.*, **216** (1883), pp. 298-301 et *Ber.*, **10** (1877), p. 1007; A. BREUER et TH. ZINCKE, *Ber.*, **11** (1878), p. 1402.

(2) M. TIFFENEAU, *C. R.*, **142** (1906), p. 1539.

l'oxydyle primaire qui serait éliminé, avec un H pris sur le carbone secondaire, suivant le schéma :

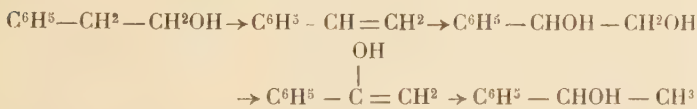


aboutissant ainsi à la forme énolique de l'acétophénone, puis à l'acétophénone.

Or, la distillation du phénylglycol sur KOH, nous a donné, non pas l'acétophénone attendue, mais bien son produit de réduction : le phényl-1-éthanol-1, ou phénylméthylcarbinol :



On a ainsi réalisé un cycle remarquable de transformations :



par lequel, partant du phényléthanol primaire, on aboutit au phényléthanol secondaire.

On a opéré comme suit : on mélange, aussi intimement que possible 15 g. de phénylglycol et 7 g. de KOH pulvérisée, et chauffe sur bain d'huile, en faisant un vide partiel. Vers 250°, la masse prend une teinte rougeâtre et la réaction se déclanche. Le distillat forme une émulsion aqueuse, on extrait à l'éther. Par distillation, on isole d'abord quelques gouttes d'un produit de tête, à odeur de carbure aromatique, puis 5 g. d'un produit, qui après identification, se révèle être de l'alcool phényléthylique secondaire :

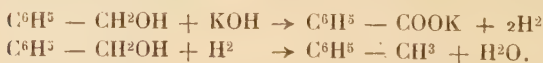
$E_{20} = 99^0\text{-}100^0$; $d_4^{15} = 1,025$; $n_D^{15} = 1,5271$.
RM_D, trouvé : 36,60 ; calculé pour $C_8H^{10}O \cdot \left[\frac{3}{3}\right] : 37,06$.

(¹) L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.*, **193** (1931), p. 942.

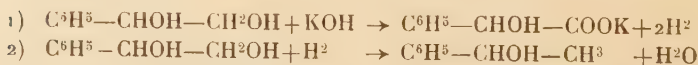
allophanate, isolé par cristallisation dans l'alcool : $F. = 181^{\circ}$ - 182° , par fusion instantanée sur le bloc Maquenne. La littérature mentionne un phényluréthane fondant à 99° , mais c'est celui de l'isomère lévogyre. Nous avons préparé le phényluréthane de notre racémique ; par l'alcool aqueux, il cristallise en lamelles. Son point de fusion instantané sur bloc Maquenne, se fixe à $88^{\circ}5$ - 89° . En outre, nous avons fait l'acétate dont l'odeur de gardénia est bien connue et distincte de l'odeur du dérivé acétylé primaire. Enfin, en distillant sur l'acide phosphorique, nous avons transformé notre alcool en styrolène, comme il est de règle pour la déshydratation acide de l'alcool phényléthylique secondaire. Le résidu solide, contenu dans le ballon de distillation, a été repris par l'eau, puis acidulé par HCl à 10 o/o. Le précipité acide a été soumis à la sublimation. Presque tout s'est ainsi isolé, sous forme de belles lamelles brillantes fondant à 120° . Par fusion mélangée, on les a identifiées avec l'acide benzoïque. Dans la capsule, il reste un faible dépôt noirâtre, trop peu important pour pouvoir être identifié.

Comment expliquer les résultats constatés ? Tout d'abord, on pouvait penser que la forme énolique, indiquée ci-dessus, s'était isomérisée en acétophénone et qu'une réaction de réduction s'était exercée sur cette cétone. Nous avons donc distillé, dans les mêmes conditions de l'acétophénone sur KOH. Nous l'avons retrouvée inaltérée.

Nous avons alors pensé, à une réaction d'oxydo-réduction, analogue à celle que Lock (1) a formulée récemment, pour l'alcool benzylique, de la façon suivante :



Dans le cas du phénylglycol, nous serions donc en présence d'une réaction d'oxydo-réduction analogue :



(1) G. Lock, *Ber.*, 63 (1930), p. 55.

L'H² en excès de ⁽¹⁾ se fixerait sur la forme énolique de l'acétophénone :



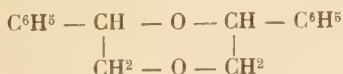
pour donner encore de l'alcool secondaire.

Il est vrai que nous avons trouvé non pas de l'acide mandélique, mais bien de l'acide benzoïque. Cela peut s'expliquer par un phénomène bien connu de dégradation des acides α -alcools, conduisant, par perte des éléments de l'acide formique, à l'aldéhyde inférieur, soit ici, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHO}$. Cet aldéhyde benzoïque en présence de KOH, doit subir la réaction de Cannizzaro et aboutir, d'une part, à l'acide benzoïque, d'autre part, à l'alcool benzylique. Ce dernier, subissant les transformations de la réaction de Lock, se transformerait finalement en toluène et acide benzoïque. Pour caractériser le toluène autrement que par l'odeur des quelques gouttes de tête, il faudrait opérer sur des quantités beaucoup plus importantes.

D'autre part, on voit que le phénylméthylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$ doit s'être formé par deux réactions différentes : a) réduction du phénylglycol ; b) réduction de la forme énolique de l'acétophénone après la déshydratation.

Si le rendement était quantitatif, on devrait attribuer aux deux processus une influence égale, celle de 2H dans chaque cas. Mais, il ne faut pas oublier que la réaction est brutale et qu'il se forme un peu de résines. Il est donc difficile de déterminer quantitativement la part de chaque mécanisme de réduction.

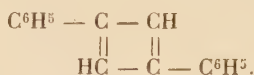
Notons pour terminer que, par déshydratation acide, au moyen de SO^4H^2 de concentrations diverses, Breuer et Zincke ⁽¹⁾, Fourneau et Tiffeneau ⁽²⁾, ont constaté la formation d'un éther-oxyde interne : $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2$. Soit :



⁽¹⁾ A. BREUER, Th. ZINCKE, v. p. 36.

⁽²⁾ E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU, *C. R.*, 140 (1905), p. 1596.

et celle d'un carbure $C^{16}H^{12}$. R^l 60-70 o/o par enlèvement de $4H^2O$ sur deux alcools, soit :



Art. 11. — DIPHÉNYL-1.2-ÉTHANEDIOL-1.2 (*hydrobenzoïne*) ⁽¹⁾



32 g. de ce glycol. F. = 134^0 , pulvérisés au mortier avec 15 g. de KOH, sont chauffés sous vide partiel, à feu nu. On obtient 19 g. de distillat qui, redistillé, se résout en quatre portions.

1) E = 197^0-200^0 , 5 g. de $C^6H^5 - CH^2OH$.

En effet, ce corps oxydé par CrO^3 d'a près Mulliken (I, 167), nous donne $C^6H^5.CHO$, identifié par sa phénylhydrazone F. = 158^0 ; fusion mélangée : pas de dépression. De même, l'acétate a une odeur analogue à celle obtenue avec $C^6H^5.CH^2OH$ pur.

2) 2 g. E₂₇ = 40^0-145^0 mélange,

3) 3 g. E₂₀ = 145^0-170^0 : $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$, reconnaissable à son odeur et à son point de fusion : 51^0
Mélangé à :

$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$. F. = 51^0 . Pas de dépression.

Mélangé à :

$C^6H^5 - CH^2 - CHOH - C^6H^5$. F. = 65^0 . Abaissement à 46^0-47^0 .

4) Enfin, 3 g. E₂₇ = 180^0-195^0 (déc.).

Solide fondant, brut, à 107^0-108^0 , ne décolorant pas le brome.

Mélangé à :

$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5$. F. = 134^0 , pas de dépression.

(1) Nous devons l'hydrobenzoïne, sur laquelle nous avons fait nos essais, à l'amabilité de M. le Prof. P. Carré. Qu'il trouve, ici, l'expression de nos vifs remerciements.

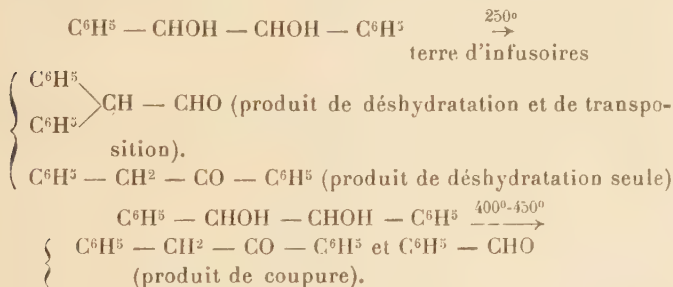
Mélangé à :

$C^6H^5 - CO - CHOH - C^6H^5$. F. = 134^0 , dépression à 99^0-100^0 .

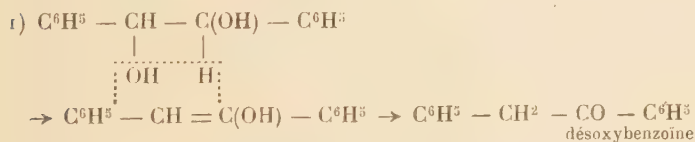
Cette portion est du glycol récupéré.

Il y a donc eu coupure et réduction puisque l'on trouve $C^6H^5 - CH^2OH$ et $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$. Comment expliquer la présence de ce dernier corps ? Sa formation nécessite une déshydratation. Or la littérature nous fournit des faits que nous pouvons invoquer par analogie.

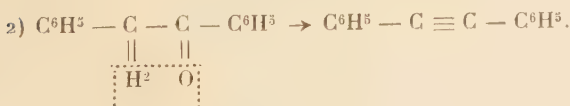
Mme Ramart-Lucas et F. Salmon-Legagneur ⁽¹⁾ ont montré que :



Par analogie avec le cas du phénylglycol, nous aurions, nous, ici :



ou bien, si deux molécules d'eau s'éliminent :



Or, nous avons trouvé, d'abord, une quantité appréciable de $C^6H^5 - CH^2OH$, ce qui suppose une rupture de la molécule entre les deux OH. Cela n'a rien d'anormal : nous

⁽¹⁾ Mme P. RAMART-LUCAS, *C. R.*, **186** (1928), p. 1303; Mme RAMART-LUCAS et F. SALMON-LEGAGNEUR, *C. R.*, **186** (1928), p. 1849.

venons de voir que Mme Ramart (*loc. cit.*) a trouvé C^6H^5CHO ; et, de même, $C^6H^5 - CH^2 - CHOH - CH^3$, nous avait donné du toluène (¹).

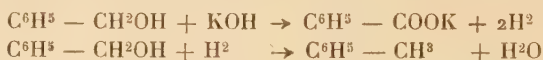
En premier lieu, on aurait donc :



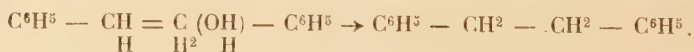
Cet aldéhyde benzoïque est immédiatement oxydé à cette température, par KOH, en donnant :



d'après la réaction de Cannizzaro. L'alcool benzylique formé dans ces deux réactions, subirait à son tour, la réaction de Lock (²) :



H^2 restant peut alors se fixer sur les produits des réactions 1) et 2) en donnant, soit du diphenyléthane, soit du stilbène. Il n'a pas été trouvé trace de corps éthénique dans le distillat. En rapprochant ce fait des résultats trouvés par Mme Ramart Lucas et Salmon-Legagneur (*loc. cit.*), et, par analogie avec le cas du phénylglycol, il est probable qu'il se produit une monodéshydratation par la réaction 1), puis une hydrogénation, en carbure saturé, du produit obtenu :



La coupure libère C^6H^5CHO qui subit la réaction de Cannizzaro, en redonnant, d'une part, C^6H^5COOK et $C^6H^5CH^2OH$, et d'autre part $C^6H^5 - CH^2OH$ qui, par la réaction de Lock, fournit l'hydrogène nécessaire à la réduction.

Remarquons que ce fait n'a pas encore été signalé dans la littérature. On peut cependant rappeler que v. Auwers (³),

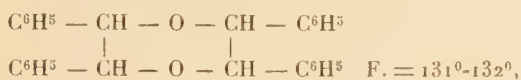
(¹) V. chapitre II, p. 24.

(²) G. LOCK, *Ber.*, 63 (1930), p. 55.

(³) K. v. AUWERS, *Ber.*, 24 (1891), p. 1777.

traitant 1 g. d'hydrobenzoïne en solution acétique à 100°, par Br versé goutte à goutte, trouve 0 g. 7 de benzile : $C^6H^5 - CO - CO - C^6H^5$, à côté de 0 g. 2 de $C^6H^5 - CHBr - CHBr - C^6H^5$.

De même Irvine et Weir (1) en distillant l'hydrobenzoïne sur de la poudre de zinc, dans un courant de gaz carbonique ou d'hydrogène, obtiennent du stilbène. D'un autre côté, Breuer et Zincke (2), puis Tiffeneau (3), ont montré que par action de SO^4H^2 dilué, on obtient la diphenylacétaldéhyde, accompagnée ou non d'un anhydride $C^{28}H^{24}O^2$:



lequel est aussi obtenu par V. Auwers (4) par action de P^2O^3 sur la même hydrobenzoïne.

..

On peut résumer ce qui précède en disant que



nous conduisent à des résultats analogues par action des divers réactifs employés. Si ces résultats ne sont pas ceux que nous attendions *à priori*, il nous est possible cependant, d'en trouver une explication plausible, en accord avec des faits connus, tels que la réaction de Lock et celle de Cannizzaro, en particulier.

(1) J. C. IRVINE et J. WEIR, *J. Chem. Soc.*, 91 (1907), p. 1390

(2) A. BREUER et Th. ZINCKE, *Ann. Chem.*, 198 (1879), p. 155.

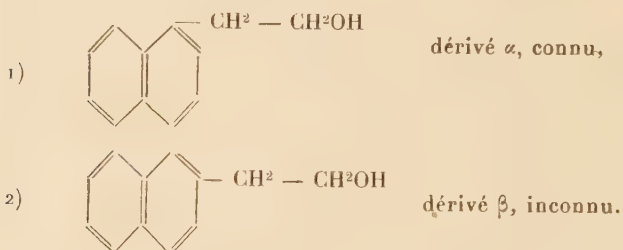
(3) M. TIEFFENEAU, *C. R.*, 142 (1906), p. 1539 et *Bull. Soc. Chim.*, 49 (1931), p. 1609.

(4) K. V. AUWERS, *Ber.*, 24 (1891), p. 1782.

CHAPITRE IV

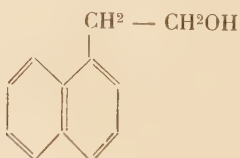
ACTION DE LA POTASSE FONDUE SUR LES ALCOOLS β-NAPHTYLÉTHyliques PRIMAIRES

On peut prévoir deux alcools β-naphtyléthyliques primaires :



Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'action de la potasse fondue sur ces deux alcools, afin de voir si le noyau naphthalénique en β par rapport au $-\text{CH}_2\text{OH}$ provoquerait la déshydratation ainsi que nous l'avons constaté pour le dérivé phénylé correspondant : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.

Art. I. — ALCOOL α-NAPHTYLÉTHyliQUE PRIMAIRE



Nous avons préparé cet alcool par l'action de l'oxyde

d'éthylène $\text{CH}^2\text{—CH}^2$ sur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{MgBr}(\alpha)$ ⁽¹⁾. Le produit



obtenu, débarrassé du naphthalène par entraînement à la vapeur d'eau, distillé et cristallisé, fond à 60°5-61.

..

L' α -vinylnaphtalène est incomplètement connu. Grignard le signale en 1907 à propos de la préparation ci-dessus ⁽²⁾. Brandis ⁽³⁾ décrit un vinylnaphtalène qu'il prépare en traitant par CO^3Na^2 l'acide α -naphtyl- β -bromopropionique, il ne donne comme constante qu'un point de fusion du dérivé dibromé. F. = 168°.

Berger ⁽⁴⁾ expose en quelques mots la préparation de ce



corps à partir de

dont la simple

distillation dans le vide, dit-il, donne de l'eau et du naphtyléthène, liquide de point d'ébullition $E_{16} = 128^\circ$, se polymérisant par la chaleur et la lumière. Il note, du reste, qu'il continue ses recherches sur le dérivé β , dont on ne trouve pas traces par la suite.

Tiffeneau et Daudel ⁽⁵⁾ observent que par action de



$\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{OH}$ sur

(α) on obtient divers

(¹) L. RUZICKA, EHMAN, GOLDBERG et HÖSLI, viennent de publier cette méthode dans *Helv. Chim. Acta.*, **16** (1933), p. 836, nous l'avions déjà utilisée sans penser à la notifier spécialement.

(²) GRIGNARD avait employé la chlorhydrine du glycol.

(³) E. BRANDIS, *Ber.*, **22** (1889), p. 2158.

(⁴) E. BERGER, *Bull. Soc. Chim.*, **35** (1906), p. 338.

(⁵) M. TIFFENEAU et DAUDEL, *G. R.*, **147** (1908), p. 679.

produits parmi lesquels une fraction $E_{15} = 135^0-138^0$ « riche en α -naphtyléthylène ».

Deux brevets de Du Pont de Nemours et *Imperial chemical Industrie* ⁽¹⁾ parlent de la polymérisation des vinylnaphtalènes en vue d'obtenir des résines synthétiques, sans donner de détails sur leur préparation.

Enfin signalons encore quatre brevets de I. G. ⁽²⁾. Les deux premiers décrivent un procédé de préparation de produits de condensation à partir du naphthalène et du dérivé de celui-ci avec l'éthylène, et les deux autres portent sur la préparation du styrène et du vinylnaphtalène par déshydrogénation des éthyl-benzènes et éthyl-naphtalènes à 580^0 par des catalyseurs : $Al(OH)^3 + ZnO$.

*
* .

Pour effectuer la déshydratation potassique ⁽³⁾ nous avons mélangé au mortier 1 molécule d'alcool α -naphtyléthylique primaire ($F. = 61^0$) avec 1,5 mol. KOH en chauffant ensuite sous un vide partiel de 30-40 mm. Il distille un mélange d'eau et de dérivé vinylique. On décante et sèche.

Quatre séries d'essais ont été faites alors pour isoler l' α -vinylnaphtalène formé.

A) 12 g. d'alcool et 8 g. de KOH ont donné 11 g. de distillat dont 1 g. d'eau. On reprend par l'éther, sèche sur SO^4Na^2 , distille.

On a une portion : $E_{15} = 124^0-125^0$, soit 5 g. d' α -vinylnaphtalène.

Le reste, 4 g. environ, difficilement distillable, se solidifie en une belle résine blonde, polyvinylnaphtalène probable.

B) Ce premier résultat nous ayant montré la facilité de résinification de l' α -vinylnaphtalène, nous avons pensé la

⁽¹⁾ DU PONT DE NEMOURS, *C. B.* 1930, I, 599 et *C. B.* 1931, II, 3674 ou *E. P.*, 355 032 ou *Chimie et industrie*, 27 [4], (avril 1932), p. 906.

⁽²⁾ I. G., 505 403 et 523 691 ; 550 055 et 560 686 ou *Seifensieder Ztg.* 4^e trim., 1932.

⁽³⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.*, 194, 1932, p. 2065.

diminuer tout d'abord, en distillant en présence d'hydroquinone, qui stabilise le styrolène.

29 g. 5 d'alcool traités par 20 g. de KOH ont donné 27 g. de distillat brut contenant environ 2 g. d'eau. On reprend par l'éther, sèche et distille en présence d'hydroquinone. On obtient ainsi :

$$E_{15} = 126^{\circ}\text{--}128^{\circ}; 11 \text{ g. d'}\alpha\text{-vinylnaphtalène}$$

mais le reste, 11 g. aussi, se solidifie quand même en une belle résine jaune d'or. D'où la conclusion que l'hydroquinone n'est pas un stabilisant suffisant.

C) L' α -vinylnaphtalène a alors été distillé sous grand vide :

$$E_{2-3} = 115^{\circ}\text{--}116^{\circ}.$$

Ce procédé lui-même ne permet pas d'éviter la polymérisation.

L' α -vinylnaphtalène est donc un corps très polymérisable, même à froid. On peut facilement le constater par ce simple fait que le carbure pur est entièrement soluble dans l'alcool tandis que les polymères sont insolubles, et l'on voit qu'au bout de quelques jours (8 jours) une partie de l' α -vinylnaphtalène n'est déjà plus soluble dans l'alcool.

D) Ayant constaté que ce carbure donne facilement avec les acides picrique et styphnique, des combinaisons cristallines fondant respectivement à $101^{\circ}\text{--}102^{\circ}$ (déc.), et $96^{\circ}\text{--}97^{\circ}$ environ, nous avons pensé avoir là un moyen pratique d'isolement de l' α -vinylnaphtalène. 14 g. de notre alcool traités par 19 g. de KOH ayant donné 8 g. de dérivé vinylé, on a repris par l'éther, séché, puis le solvant étant chassé sous vide à une température inférieure à 30° , on a divisé le produit en deux parties :

1) 6 g. entièrement solubles dans l'alcool, donc exempts de polymère à l'origine, sont traités par 10 g. d'acide picrique. On obtient par cristallisation fractionnée, à froid :

$$12 \text{ g. 5. F.} = 98^{\circ}\text{--}102^{\circ} \text{ (dec.).}$$

puis :

$$2 \text{ g. F.} = 98^{\circ}\text{--}100^{\circ}.$$

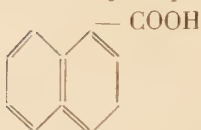
Le carbure peut ensuite être régénéré par simple action d'AmOH sur le sel.

2) 2 g. ont été traités par 3 g. d'acide styphnique dans le mélange alcools méthylique et éthylique. Le précipité ne se forme qu'après une concentration notable de la solution. Les premiers cristaux recueillis fondent à 87° ceux qu'on isole ensuite fondent à 101°. Par recristallisations dans l'alcool à 95° le point de fusion se fixe à 96°5-97°.

E) Un cinquième essai, plus simple et plus rapide, nous a conduit à des résultats plus satisfaisants. Il a consisté à éviter toute rectification. Pour cela le distillat initial est décanté, puis séché directement sur un peu de SO^2Na^2 , jusqu'à obtention d'un filtrat clair : ce liquide de *premier jet* est de l' α -vinylnaphtalène à peu près pur, comme le démontre la comparaison de ses constantes avec celles du corps purifié par distillation, que nous donnons ci-dessous. Il est exempt de polymère puisqu'il est soluble dans l'alcool avec un trouble à peine perceptible.

Donc, on peut facilement isoler l' α -vinylnaphtalène pur, en évitant la distillation qui provoque la polymérisation d'une grande partie du carbure, et l'on peut avoir ainsi de très bons rendements, à peu près quantitatifs.

La position α a été vérifiée par oxydation permanganique et nitrique qui conduit bien à l'acide α -naphtoïque



F = 160°, soluble dans l'alcool.

Constantes de l' α -vinylnaphtalène (1). — Le liquide de

(1) Il nous semble utile de rapporter ici les propriétés et les constantes de l' α -éthylaphtalène : liquide, odeur de pétrole, très réfringent (FRIESCHEL et J. HARLASS, *Monatsh* (1932), p. 275)

$E_g = 112^\circ 116^\circ$; $d_{20} = 1,0123$; $n_D^{20} = 1,6075$; R_D trouvé : 53,29; calculé : 50,88; $ER_D = 2,41$; $E\Sigma_D = 1,5$.

L'exaltation, comme on le voit, est déjà notable. Il sera tout naturel qu'elle s'élève encore sous l'influence de la double liaison conjuguée de la chaîne vinylée.

premier jet, isolé par simple dessiccation sur SO^4Na^2 , sans distillation, présente les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,6440; \quad d_4^{20} = 1,635;$$

Purifié par distillation, c'est un liquide incolore, d'odeur faiblement naphthalénique.

$$\begin{array}{ll} E_{15} = 124^0.125^0; & E_{3-4} = 115^0.116^0; \\ n_D^{20} = 1,6436; & d_4^{18} = 1,6361; \\ R_D \text{ trouvé : } 53,86; & \text{calculé pour } C^{12}H^{10}.|\overline{6} : 50,41; \\ ER_D = 3,45; & ES_D = 2,24; \end{array}$$

On constate bien ici l'influence des deux sources d'exaltation, celle du noyau et celle du reste vinyle.

Ce corps décolore le brome chloroformique en donnant un dérivé dibromé liquide, lequel permet, par distillation, de recueillir deux portions, qui ne présentent aucun palier net.

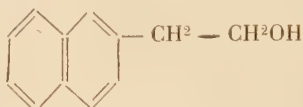
$$a) E_{14} = 150^0.174^0; \quad b) E_{14} = 170^0.185^0.$$

Le picrate de l' α vinylnaphthalène, isolé par cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux jaune orangés fondant à 101^0-102^0 (déc.) (Maquenne).

Le styphnate : F. = 96^0-97^0 (déc.) (Maquenne) est jaune canari; il est assez soluble dans le mélange $\text{CH}^3\text{OH} + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

La résine α -polyvinylque de point de ramollissement 85^0 environ (pas de fusion brusque nette) ne peut être évitée dans la distillation de l' α -vinylnaphthalène; elle se forme rapidement même à froid. Elle peut être obtenue à peu près incolore et transparente, elle est soluble dans le chloroforme, le benzène et le toluène, à peu près insoluble dans l'acétone, insoluble dans l'alcool ce qui peut servir à la déceler. Elle ne décolore pas le brome chloroformique.

Un brevet de la « Imperial chemical Industrie » (*loc. cit.*) revendique les polyvinylnaphthalènes pour la fabrication des masses plastiques, vernis, laques, etc.

Art. II. — ALCOOL β -NAPHTYLÉTHYLIQUE PRIMAIRE

Cet alcool n'a pas encore été décrit. Nous nous sommes donc proposé de le préparer ⁽¹⁾, puis de le déshydrater par la potasse ; mais nous nous sommes heurtée à de grandes difficultés dans son obtention, et les rendements, dans les diverses méthodes employées, ont été si faibles (de l'ordre de 5 o/o) que nous n'avons jamais pu travailler que sur de très petites quantités de matière pour la déshydratation. Le β -vinylnaphtalène est aussi inconnu.

Nous exposerons d'abord les diverses méthodes de préparation de l'alcool essayées, à savoir l'action de :

- | | |
|---|---|
| a) $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
 | sur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{MgBr}$ (β) |
| b) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{MgX}$ | sur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{MgBr}$ (β) |
| c) HCHO | sur $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}_2 - \text{MgBr}$ (β) |
| d) Réduction | de $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}_2 - \text{COOC}^2\text{H}^5$ (β). |

Les deux premières méthodes a) et b), ont pour point de départ le β -bromonaphtalène ; les deux autres le β -bromométhylnaphtalène.

Le β -bromonaphtalène a été lui-même obtenu par la méthode de Darzens et Berger ⁽²⁾ modifiée par nous. Après plusieurs essais systématiques nous nous sommes arrêtée aux conditions suivantes : 144 g. de β -naphtol sont mis avec 125 g. de PBr^3 dans une fiole en verre épais, bien bouchée ⁽³⁾.

(1) D. SONTAG, *C. R.*, **197** (1933), p. 1130.

(2) G. DARZENS, *Bull. Soc. chim.*, **5** (1909), p. 307 ; G. DARZENS et E. BERGER, *Bull. Soc. chim.*, **5** (1909), p. 785.

(3) Un excès de PBr^3 nuit, il se forme une forte proportion d'un corps visqueux indiqué par Darzens, qui est un mélange d'éthers phosphoreux et phosphorique et surtout d'oxyde de naphthyle (*loc. cit.*).

On chauffe à l'autoclave à 170° pendant une journée. La masse, visqueuse ou cristalline suivant le degré de refroidissement, est reprise par l'eau et l'éther en présence de soude à 36° B $^{\circ}$, qui élimine le β -naphthol n'ayant pas réagi. On chasse l'éther et entraîne le résidu à la vapeur d'eau. Le β -bromonaphtalène entraîné est enfin cristallisé dans l'alcool à plusieurs reprises : $F = 59^{\circ}$; $E_{48} = 146^{\circ}-147^{\circ}$.

L'obtention du magnésien de ce dérivé bromé est assez capricieuse. Il s'amorce quelque fois avec l'iode au bout d'une demi-heure, d'autres fois il faut faire plusieurs amorces à $C^2H^5 - MgBr$; ou $C^{10}H^7MgBr$ (α), ou $AlBr^3$, ou encore amorces de Gillmann ⁽²⁾ (alliage $Cu - Mg - I$). S'il démarre vite, il y a d'abord décoloration de l'iode, puis jaunissement de la masse qui va en s'accroissant vers le marron avec formation, en fin de réaction, d'un précipité noir, brillant, pulvérulent.

D'autres fois, aucun de ces phénomènes n'est perceptible et cependant le magnésien est fait.

a) $CH^2 - CH^2$ sur $C^{10}H^7MgBr$ (β),

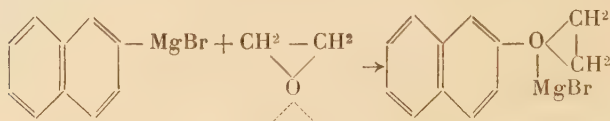
(1)

Nous avons d'abord essayé tout naturellement la méthode qui nous avait permis de préparer le dérivé α , c'est-à-dire l'action de l'oxyde d'éthylène sur $C^{10}H^7MgBr$. L'oxyde d'éthylène, bien sec, est introduit dans le magnésien, soit en solution étherée, soit par barbotage direct. Il y a échauffement (bien refroidir puisque l'oxyde bout à 120°), il se forme en surface un précipité blanc-jaune, la masse noire pulvérulente devient compacte et visqueuse. On laisse en contact à froid un jour ou plus, on chauffe ensuite à reflux au bain-marie, 1 à 2 heures, en ayant soin de maintenir un réfrigé-

(1) Sans entraînement, on n'arrive pas à se débarrasser des huiles dans la cristallisation.

(2) H. GILMANN et L. HECK, *Bull. Soc. chim.*, **45** (1929), p. 250.

rant à reflux entouré de glace pour condenser l'oxyde d'éthylène.



On chasse ensuite l'éther et chauffe pour obtenir la transposition qui est la deuxième phase de la réaction :



On obtient une laque noire très dure, que l'on décompose de la manière habituelle par l'eau, l'éther et un acide dilué, etc. On entraîne ensuite à la vapeur le naphthalène, formé par action de l'eau sur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{MgBr}$ non condensé, et le β -bromonaphtalène qui ne s'est pas combiné au magnésium. Il y a toujours une quantité appréciable de ces composés.

Le résidu non entraîné est alors épuisé à l'éther, séché et distillé. 153 g. de dérivé bromé de départ donnent ainsi 13 g. d'une portion $E_{14} = 170^\circ\text{--}203^\circ$, qui cristallise et doit contenir l'alcool β -naphtyléthylique. Par redistillation, il se fait un palier : $E_{15} = 178^\circ\text{--}188^\circ$. Le corps se solidifie aussitôt et fond tel quel à 58° . Il est assez soluble dans l'alcool et cristallise dans le mélange éther-ligroïne, mais encore mieux dans la ligroïne seule : bien soluble à chaud, il précipite abondamment à froid. Après plusieurs recristallisations, on aboutit à quelques grammes d'un corps : $F. = 67^\circ\text{--}68^\circ$, belles aiguilles douées d'une odeur assez agréable d'orange, d'un goût un peu piquant.

Analyse. — Subst. 0,1271 ; CO_2 : 0,3890 ; H_2O : 0,0860. Trouvé C o/o : 83,47 ; H o/o : 7,51. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}$; C o/o : 83,72 ; H o/o : 6,97.

Le résidu de la préparation se prend en masse et donne des résines, solubles dans le chloroforme, même à froid, mieux à chaud, un peu moins solubles dans l'acétone.

Déshydratation de la portion E₁₅ = 178°-188°.

5 g. de cet alcool sont chauffés avec 7 g. de KOH fondue. On essaie d'abord d'opérer sous vide, mais la formation de mousses abondantes oblige à distiller sous la pression atmosphérique. La température des vapeurs qui se dégagent ne dépasse pas 167°. Dans le distillat, repris par l'éther et séché, on trouve quelques grammes d'un corps solide : F. = 63°; E₁₈₋₁₇ = 135°-137°, qui, recristallisé dans l'alcool aqueux, fond à 66°. Il a une odeur intense, genre thymol. Ce solide décolore le brome chloroformique; après plusieurs cristallisations, le dérivé dibromé obtenu fond à 84°5-85°, belles aiguilles. C'est le β -vinylnaphtalène.

Dosage du brome (Baubigny et Chavanne, modifié) (1). — Substance : 0,0730; NO³Ag N/10 trouvé : 4,69; calculé : 4,65; Br o/o trouvé : 51,39; calculé : 50,95.

b) CH²Cl — CH²O — MgX sur C¹⁰H⁷MgBr (β).

Espérant améliorer les rendements en alcool β -naphtyl-éthylrique, nous avons fait une autre série d'essais en employant la chlorhydrine du glycol à la place de l'oxyde d'éthylène. Les résultats ont été encore moins satisfaisants. On a trouvé, à côté de résines non entraînaibles à la vapeur, une grande quantité de naphtalène, même quand on avait essayé d'amorcer la deuxième phase de la réaction (transposition) par chauffage au bain d'huile jusqu'à 175°.

c) HCHO sur C¹⁰H⁷ — CH² — MgBr (β)

Le β -bromométhylnaphtalène a été préparé en se basant sur la technique de Schultze (2) mais modifiée, l'expérience

(1) H. BAUBIGNY et G. CHAVANNE, modification L. PALFRAY et D. SONTAG *Bull. Soc. chim.*, 45 (1930), 118 et *Chimie et Industrie*, 23 (1930), 3 bis, 113.

(2) E. SCHULZE, *Ber.*, 17 (1884), p. 1529.

nous ayant montré qu'elle était peu pratique et même dangereuse.

En effet, Schultze introduisant le brome à l'état de vapeur au moyen d'un courant de CO_2 , il se fait une sublimation abondante de méthyl-naphtalène qui obstrue le réfrigérant. Une explosion ainsi provoquée, nous a suggéré les modifications suivantes :

1) Le brome est entraîné, à *froid*, par un courant de CO_2 . Cette introduction doit être assez rapide ;

2) La température la plus favorable à la réaction est 190° , au bain d'huile, pendant 1 heure ;

3) La lumière solaire directe est indispensable à la bonne marche de la réaction ;

4) Le réfrigérant de l'appareil doit être large, à boules de préférence, et maintenu à 40° - 50° , ce qui permet d'éviter l'obstruction rapide que causerait la sublimation des produits ;

5) On peut avantageusement entraîner à la trompe, par une légère aspiration, les vapeurs d'HBr formées. Après arrêt du chauffage, on augmente l'aspiration pour éliminer tout l'acide bromhydrique, la sublimation n'est plus alors à craindre, puisque la température est suffisamment abaissée.

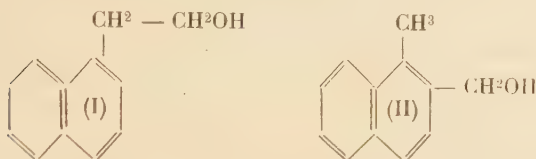
Ce β -bromométhyl-naphtalène : $E_{17} = 168^\circ$ - 172° ; $F. = 56^\circ$, réagit violemment et rapidement sur le magnésium. Après action de HCHO sur le magnésien on décompose par l'eau et on isole 8 g. ($E_{17} = 170^\circ$ - 195°) qui se solidifient en partie. Le reste, $E_3 > 250^\circ$, est formé de résines.

Déshydratation de la portion $E_{17} = 170^\circ$ - 195° . — Ces 8 g. traités par la potasse fondue donnent quelques grammes d'un liquide ($E_{20} = 115^\circ$ - 152°) qui, par redistillation, se résout en deux portions :

1) $E_{24} = 100^\circ$ - 130° ; 2) $E_{20} = 120^\circ$ - 124° .

Cette dernière fraction décolore le brome chloroformique. Il y a échauffement et dégagement d'acide bromhydrique, et l'on obtient un dérivé bromé liquide.

Ces corps sont nettement différents de ceux que nous avons trouvés ci-dessus dans la préparation *a*). Or, Gillmann et Kirby ⁽¹⁾ ont montré que par action de HCHO sur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{MgCl}$ (α) on obtenait deux corps distincts :



le naphtyléthanol normalement attendu (I) et, par transposition, le méthyl-1-méthylol-2-naphtalène (II), comme Tiffeneau et Delange ⁽²⁾ l'avaient démontré déjà pour $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{MgX}$.

Il est probable que nous avons eu une transposition du même genre ici. Nous ne nous sommes pas attardée à ces résultats, les rendements de la préparation étant très médiocres.

d) *Réduction du β -naphtylacétate d'éthyle.* — En désespoir de cause nous avons pensé enfin obtenir l'alcool cherché par l'intermédiaire du même $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{CH}^2\text{Br}$ (β) qui traité par NaCN fournit le β -naphtyléthane-nitrile $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ (β) ⁽³⁾ lequel, traité par l'alcool saturé d' HCl gazeux, donne $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}_2 - \text{COOC}^2\text{H}^5$ (β). Nous avons réduit cet éther-sel par le sodium et l'alcool absolu en milieu toluène + butanol, suivant la technique de Bouveault et Blanc modifiée par Oyamada ⁽⁴⁾. Sur 35 g. de sodium, pulvérisés au sein du toluène sec, on verse peu à peu une solution de 1/6^e de molécule (35 g.) de naphtylacétate d'éthyle dans du butanol pur et sec : 80 g. en agitant bien. Le toluène bout par suite de l'échauffement produit

⁽¹⁾ H. GILLMANN et J. KIRBY, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), p. 3475 et 54 (1932), p. 347.

⁽²⁾ M. TIFFENEAU et R. DELANGE, *C. R.*, **137** (1903), p. 873.

⁽³⁾ W. WISLICENUS, H. ELVERT, *Ber.*, **49** (1916), p. 2827.

⁽⁴⁾ OYAMADA, *C. B.*, (1930), I₂, p. 2383.

par la réaction ; on ajoute encore 40 g. de butanol, puis, quand la réaction se ralentit, on chauffe pendant 1-2 heures, à reflux, au bain d'huile. Pour la décomposition, on reprend par l'eau avec précaution, décante, épuise une fois au toluène, lave à HCl à 10 o/o et distille à pression ordinaire le mélange toluène + butanol, puis, sous vide, le résidu. On recueille ainsi 17 g. de produit : $E_{29-30} = 183^0-191^0$. Par redistillation on a : $E_{14-13} = 175^0-176^0-177^0$. Ce distillat est un liquide se prenant en masse dans le mélange glace et sel, mais fondant rapidement à la température ordinaire.

Bien que l'étude des produits de déshydratation montre qu'on est probablement en présence d'un mélange, nous donnons les constantes trouvées : $n_D^{22.5} = 1,5711$; $d_4^{23} = 1,0731$; R_D trouvé : 52,52 ; calculé pour $C^{12}H^{12}O$ $\left| \frac{-}{5} \right|$: 52,41.

Déshydratation de cet alcool. — Ce corps, déshydraté par KOH, donne, après distillation, un liquide mobile, jaune ($E_{18-17} = 130^0$), d'une odeur rappelant celle du thymol, assez semblable à celui obtenu dans l'essai (a), lequel était solide. Il s'épaissit vite et après 3 mois est tout à fait visqueux. Il ne cristallise pas, même dans le mélange glace et sel, mais décolore le brome chloroformique en donnant toutefois un liquide et non pas des cristaux. Ce corps semble voisin de celui de l'essai (a) mais ne lui est certainement pas identique ; il est nettement différent de celui de l'essai (c).

Or, H. de Pommereau ⁽¹⁾, effectuant cette même réduction de l' α -naphtylacétate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu, a obtenu, non pas l'alcool correspondant $C^{10}H^7 - CH^2 - CH^2OH$ mais le tétrahydrure, soit $C^{10}H^{11} - CH^2 - CH^2OH$. Il a constaté, en même temps que le noyau naphthalénique était réduit avant la fonction éther-sel ; il a trouvé, en effet, un acide F. = 131^0 qui est aussi un tétrahydrure de formule $C^{10}H^{11} - CH^2 - COOH$.

(1) H. DE POMMEREAU, *C. R.*, **475** (1922), p. 105.

La réduction correspondante du dérivé β n'a pas encore été faite et les termes en sont inconnus. Dans les eaux-mères alcalines de la réduction, nous avons précipité par HCl un acide F. = 121°-123° qui n'est pas de l'acide β -naphtyl-acétique pur, $C^{10}H^7 - CH^2 - COOH$, F. = 137°-140°, lequel est connu, mais un mélange d'acides, car par recristallisation on isole bien un corps fondant à F. = 137°-138°, mais les cristaux de queue, qui ont un point de fusion inférieur, correspondent probablement à un acide hydrogéné, comme il a été trouvé dans le cas du dérivé α .

L'alcool obtenu doit être, lui aussi, hydrogéné, ce qui expliquerait que les produits de déshydratation obtenus respectivement par les méthodes (a) et (c) soient voisins et cependant différents.

La faiblesse des rendements et l'absence de matières premières ne nous ont pas permis de pousser plus loin nos recherches dans ce sens. Cependant nous n'oublions pas qu'il y a là en suspens des points intéressants sur lesquels nous nous proposons de revenir plus tard.

..

Nous avons alors essayé la déshydratation acide, par SO^4NaH , de $C^{10}H^7 - CHOH - CH^3$ (β) corps inconnu, que nous avons pensé obtenir en appliquant à $C^{10}H^7 - CO - CH^3$ (β) (F. = 54°), la méthode utilisée par Bachmann (1) pour $C^6H^5 - CO - C^6H^5$.

A 60 g. d'amalgame de sodium à 2 o/o on ajoute 25 cm³ éther sec + 25 cm³ benzène sec, puis, juste avant l'introduction des 3 g. 4 de β -acétylnaphtalène, 2 cm³ 5 d'alcool absolu. Le flacon est bouché, bien agité, la solution incolore vire au jaune, puis au rouge, au brun et reste vert pâle tandis que le mercure est libéré peu à peu.

(1) W. E. BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) [2], p. 770.

Le produit résultant de quatre opérations semblables est traité à nouveau par 60 gr. d'amalgame frais et 2 cm³ 5 d'alcool absolu, afin de s'assurer que l'hydrogénation est complète. Il semble bien en être ainsi puisqu'une partie de l'amalgame reste non décomposé. On reprend par l'eau, acidifie, épuise au benzène. On arrive ainsi, après évaporation des solvants, à un corps visqueux, jaune, difficilement cristallisable, non homogène, que l'on fait tomber goutte à goutte en solution alcool + éther, sur SO⁴NaH chauffé sous vide, au bain d'huile, suivant la méthode de Gauthier (1). Le thermomètre monte jusqu'à 140°, sous 15 millimètres, et l'on recueille quelques gouttes d'un liquide odorant, cristallisant très lentement, absorbant le brome, mais semblant différent de celui obtenu dans l'essai a). Comme le résidu non attaqué est important, et qu'il se présente sous forme d'un solide blanchâtre, cristallisé, fondant vers 100°, nous pensons que la réduction de la cétone se fait mal et ne fournit qu'un mélange où l'alcool β -naphtyléthylrique secondaire lui-même est peu abondant.

En conséquence, nous ne nous y sommes pas attardée.

En tous cas nous pouvons affirmer que la déshydratation potassique de ces alcools, hydrogénés ou non, se fait. Le noyau naphthalénique en β joue donc par rapport à l'oxydryle primaire le même rôle que le noyau benzénique.

Le β -vinylnaphtalène étant solide, semble moins sujet à la polymérisation que l' α et que l'hydrure vinylé probable, qui est aussi liquide.

Nous pouvons dire que l' α -vinylnaphtalène peut être aisément obtenu et isolé par notre méthode avec de très bons rendements.

Pour le dérivé β , on se heurte à la difficulté de préparation de l'alcool primaire correspondant, difficulté qui ne semble pas cependant insurmontable *a priori*.

(1) P. GAUTHIER et F. GAUTHIER, *Bull. Soc. Chim.*, 53 (1933), p. 325.

CHAPITRE V

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS β -PHÉNYLÉTHyliQUES PRIMAIRES HALOGÉNÉS DANS LE NOYAU

On devait penser, *a priori*, que la déshydratation potassique de ces alcools, où le caractère électronégatif du noyau se trouvait renforcé par l'halogène, serait encore plus facile que celle de $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ lui-même, mais la question se posait de savoir si, dans ces conditions, l'halogène ne serait pas rendu assez mobile pour être atteint à son tour par l'alcali. On sait, en effet ⁽¹⁾, que le chlorobenzène peut être hydrolysé en phénol par une lessive alcaline caustique, en présence d'un catalyseur (Cu + oxyde cuivreux), sous pression, à 260°-320°, avec un rendement de 95-98 o/o.

Le chlorobenzène, soumis à l'action de KOH fondue, dans les conditions habituelles de nos expériences, a été récupéré intact. On pouvait donc espérer que les halogènes résisteraient aussi à ce traitement dans le cas des alcools β -phényléthyliques halogénés dans le noyau.

Nous avons ainsi entrepris l'étude ⁽²⁾ :

1° Des alcools β phényléthyliques bromés : $BrC^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$;

2° Des alcools β -phényléthyliques chlorés : $Cl - C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$.

⁽¹⁾ M. I. OUCHAKOW et W. D. ZELINSKY, *J. Prikl. Khim*, 5 (1932), n° 3 4, p. 362 (juin) d'après *Chimie et Industrie*, 29 (1933) [5], p. 1125 (mai).

⁽²⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.*, 196 (1933), p. 622.

Ces composés étant inconnus, nous devons donc, avant d'en exposer la déshydratation, en étudier les méthodes de préparation.

Art. I. — ALCOOLS BROMÉS

Bromophényléthanol : $\text{Br} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$
($\text{C}^8\text{H}^9\text{OBr}$).

§ 1. — *Préparation*. — Deux méthodes de préparation ont été utilisées :

a) Dans la première on prend comme point de départ le bromo-1-phényl-2-éthane, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ (¹).

Constantes. — $E_{16} = 102^0$; $n_D^{17} = 1,5581$; $d_4^{17} = 1,3737$; R_D trouvé : 43,42 ; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^9\text{Br}$ $|\frac{2}{3}$: 43,30.

a) *Monobromuration du noyau*. — Trois corps sont possibles, suivant que le brome sera en ortho, méta ou para. Ils sont tous inconnus :

Notre but n'étant pas l'obtention de ces isomères, nous nous sommes contentée d'étudier le résultat de la bromuration directe. 37 g. (1 mol.) de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$, traités par 11 cm³ (2,5 mol.) de brome, en présence de limaille de fer (catalyseur), à froid, donnent un dégagement abondant d'HBr. Après traitement à l'eau, à CO_3Na^2 et épuisement à l'éther, etc... on isole 2 fractions :

1) 8 g. $E_{14} = 110^0-115^0-136^0$, formée surtout du bromure initial récupéré ;

2) 44 g. $E_{15} = 137^0-143^0$. Cette portion a été étudiée, spécialement par dosage du brome :

Dosage par la potasse alcoolique, puis Volhard-Charpentier. Subst. 0,2233 ; $\text{No}^3\text{AgN}/10$ trouvé : 8,40. Calculé 8,45. Br o/o trouvé : 30,09 Calculé (1Br) . 30,40.

(¹) Ce corps est connu depuis longtemps, cependant nous n'avons trouvé dans la littérature que son point d'ébullition. Nous donnons donc les constantes que nous avons déterminées.

Dosage du Br par Baubigny-Chavanne modifié ⁽¹⁾. — Subst. 0,1996; $\text{No}^3\text{Ag N}/10$ trouvé : 15,05. Calculé : 15,12. Br 0/0 trouvé : 60,32. Calculé pour (2Br) : 60,60.

La première méthode donne le brome de la chaîne, la deuxième le brome total, ce qui correspond bien à un dérivé dibromé de la forme $\text{Br} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$, ayant les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} E_{15} &= 143^0-144^0; & n_D^{19} &= 1,5950; & d_4^{19} &= 1,7541; \\ R_D &\text{trouvé : } 51,14. & & \text{Calculé pour } \text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2 & & \frac{1}{3} : 51,07, \end{aligned}$$

qui est un mélange d'isomères, comme il sera dit ci-dessous.

β) *Passage au dérivé acétylé correspondant*. — Notre dérivé dibromé, traité par $\text{CH}^3 - \text{COOK}$ en milieu acétique, à reflux, pendant 2 heures, donne un précipité de KBr. On chasse $\text{CH}^3 - \text{COOH}$, reprend par l'eau, etc..., et distille 2 fois. Le liquide est étudié par dosage du brome.

Dosage du Br (Baubigny et Chavanne modifié). — Subst. 0,2685; $\text{No}^3\text{Ag N}/10$ trouvé : 11,12. Calculé : 11,04. Br 0/0 trouvé : 33,13. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Br}$: 32,92.

On voit que c'est l'éthanoate correspondant au β -phényl-éthanol monobromé dans le noyau :

Constantes. — $E_{15} = 148^0-149^0$; $n_D^{18} = 1,5380$; $d_4^{18} = 1,3958$, R_D trouvé : 54,48. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^1\text{O}^1\text{Br} \frac{1}{3}$: 54,20.

Pour avoir le styrolène halogéné dans le noyau, il suffirait de traiter directement ce corps par KOH qui saponifierait et déshydraterait à la fois.

γ) *Passage à l'alcool correspondant à l'acétate ci-dessus*. — L'alcool ou le mélange d'alcools bromés dans le noyau étant inconnus, nous avons saponifié par KOH alcoolique l'acétate dont il vient d'être question.

Le dosage du brome correspond à un corps $\text{Br} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$.

(¹) L. PALFRAY, D. SONTAG, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1930, p. 118 et *Chimie et Industrie*, 23, [3 bis] (1930), p. 113.

Dosage du Br (Baubigny et Chavanne modifié). — Subst. 0,2065; No³Ag N/10 trouvé; 10,30. Calculé: 10,27. Br o/o trouvé: 39,90. Calculé: 39,80.

Les constantes de cet alcool bromophényléthylique sont:

$$E_{15} = 144,5-145^0; \quad n_D^{16,5} = 1,5760; \quad d_4^{16,5} = 1,4845;$$

$$R_D \text{ trouvé: } 44,86. \text{ Calculé pour } C^8H^5O^*Br \text{ } [\bar{3}]: 44, 81.$$

Reste à déterminer la position du brome dans le noyau, ce qui a été fait par oxydation permanganique.

Les trois acides bromobenzoïques sont connus: ortho. F. = 147⁰-150⁰, méta. F. = 155⁰, para F. = 251⁰-253⁰.

4 g. de notre alcool bromé traités par 13 g. MnO⁴K dans 500 cm³ d'eau et 3 g. KOH, chauffés à reflux pendant 3 heures, permettent d'isoler des cristaux d'acide bromobenzoïque ayant un point de fusion brut: F. = 209⁰-211⁰ (Maquenne).

Par recristallisation dans l'alcool bouillant, on isole 2 g. à 2 g. 3 de dérivé para F. = 247⁰ (capillaire) et 0 g. 9. F. = 130⁰-138⁰ (mélange ortho et para), et peut être un peu de méta. Ce mélange est donc riche en dérivé para.

b) Cette fois nous prenons comme point de départ l'alcool lui-même: C⁶H⁵ — CH² — CH²OH.

Cette deuxième voie de synthèse beaucoup plus simple et rapide n'est cependant décrite nulle part à notre connaissance. Elle consiste à faire agir directement le brome sur l'alcool β -phényléthylique primaire, à froid, en présence de limaille de fer. Quatre corps sont possibles en fin de réaction:



et:



inséparables par distillation puis:



et:



inséparables aussi par distillation.

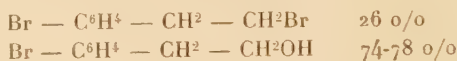
Un dosage du brome total par Baubigny et Chavanne modifié permet de contrôler ce résultat :

Subst. 0,2178; NO_3Ag N/10 : 12,08; Br o/o : 44,37; or
 $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ contient 60,6 o/o Br et $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4$
 $- \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: 39,8 o/o.

Si l'on appelle x le poids de bromo-alcool pour 100 g. de mélange on a l'équation :

$$39,80 x + (100 - x) 60,6 = 44,37 \times 100; \text{ d'où } x = 78 \text{ o/o}$$

ce qui concorde bien avec le résultat ci-dessus. Donc la deuxième portion est constituée par :



β) 17 jours de contact. — Dans les mêmes conditions, le brome étant maintenu 17 jours en contact avec l'alcool β -phényléthylque primaire on isole, par distillation, deux portions :

- | | | |
|--|-----------|-------|
| 1) $\text{E}_{15} = 90^0\text{-}140^0$ | | 3 g. |
| 2) $\text{E}_{15} = 140^0\text{-}143^0\text{-}150^0$ | | 33 g. |

Sur la portion 2) un Baubigny et Chavanne modifié donne le brome total :

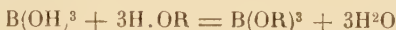
Dosage de brome. — Subst. 0,2544; NO_3Ag N/10. Trouvé : 14,72; soit Br o/o : 46,28. D'où en appliquant le calcul ci-dessus : $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: 68,69 o/o; $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$: 31-32 o/o.

Si nous comparons les essais α et β , nous trouvons pour 100 g. d'alcool de départ :

α) 24 heures		β) 17 jours
9 g. 3	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$	} 12 g. 41 g. 1 90 g. 9
26 g. 6	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
20 g. 8	$\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$	
59 g. 2	$\text{Br} - \text{C}_6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	

On voit donc que le brome se fixe sur le noyau en premier lieu et que c'est l'acide bromhydrique libéré qui attaque alors en deuxième phase la fonction alcool.

On peut, du reste, séparer très élégamment ces halogénés de la chaîne des alcools halogénés ou non du noyau, au moyen de l'acide borique ⁽¹⁾. Celui-ci réagit sur les alcools



en donnant un borate stable. Il suffit de distiller sous vide pour éliminer les produits non combinés.

Les alcools sont ensuite régénérés par hydrolyse alcaline ; et un entraînement à la vapeur, suivi d'une distillation, permet d'isoler ces alcools halogénés purs.

Une oxydation permanganique de ces alcools nous a permis, comme dans le cas de *a*) de savoir dans quelles positions s'était fixé le brome. Le point de fusion des acides bruts obtenus (2,6-2,7 g.) est 207°-208°. Par recristallisation on isole 1 g. F. = 235°-238° (para). puis 1,4 g. F. = 127°-140° (mélange ortho, para, méta?) ce qui nous montre que les alcools bromés obtenus dans les essais *a*) et *b*) sont à peu près identiques et *riches en dérivé para*.

§ 2. *Déshydratation*. — Le para-bromostyrolène a été obtenu pour la première fois par Ziegler et Tiemann ⁽²⁾ par déshydratation de l'alcool secondaire $Br - C_6H_4 - CHOH - CH_3$ au moyen de SO_4NaH sec, en chauffant le mélange pendant 1 heure à reflux à 150°. Ils observent une polymérisation importante et donnent les constantes suivantes :

$E_{11} = 83^{\circ}5-84^{\circ}5$; $E_{16} = 88^{\circ}5-89^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,5961$; $d_4^{20} = 1,401$; tribromure F. = 60° 61°.

R. Quelet ⁽³⁾ obtient ce même carbure par déshydratation du même alcool secondaire, mais au moyen de P_2O_5 , au

⁽¹⁾ O. ZEITSCHEL et H. SCHMIDT, *Ber.*, 1927, 60, 1372.

⁽²⁾ K. ZIEGLER et P. TIEMANN, *Ber.*, 55 (1922), p. 3413.

⁽³⁾ R. QUELET, *Bull. Soc. chim.*, 45 (1929), p. 75.

sein du benzène sec. Il chauffe à reflux pendant 1 heure. Les constantes qu'il donne sont :

$E_{12} = 87^{\circ}\text{--}88^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,599$; $d_4^{18} = 1,401$; tribromure $F. = 61^{\circ}$; R_D . Trouvé : 44,61; calculé : 42,85; Br o/o. Trouvé : 43,63; calculé : 43,70.

a) *Déshydratation potassique de l'alcool phényléthylique bromé dans le noyau.*

Ceci étant connu, nous avons traité notre alcool phényléthylique, bromé dans le noyau, exactement comme l'alcool phényléthylique lui-même. On fait tomber 20 g. de $\text{Br} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ ($E_{15} = 145^{\circ}$) sur 18 g. de KOH fondue; il se produit un jaunissement, un boursofflement de la masse, un peu de résinification, tandis qu'il distille un mélange qui se sépare en deux couches dans le récepteur. On reprend par l'éther, sèche et distille ($E_{15} = 90$, liquide de forte odeur styrolénique, $n_D^{20} = 1,5900$). Le brome chloroformique donne des paillettes $F = 59^{\circ}\text{--}59^{\circ}5$, et un liquide qui doit correspondre au mélange d'isomères.

b) *Déshydratation potassique du mélange b) composé de 31 o/o $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ et 69 o/o $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ (1).*

34 g. de ce mélange $E_{15} = 140^{\circ}\text{--}143^{\circ}\text{--}150^{\circ}$ traités, de même, par 25 g. de KOH, sous vide partiel, donnent 29 g. de distillat qui, rectifié, se trouve être du bromo-styrolène pur, à côté de 2 g. de résidu. On voit donc que : aussi bien le dérivé bromé de la chaîne que l'alcool lui-même ont, sous l'action de la potasse, donné le même styrolène bromé dans le noyau (para surtout); par conséquent, la préparation la plus avantageuse, à tous points de vue, de ce dernier composé, consiste à bromer l'alcool phényléthylique sans passer par le bromure de la chaîne.

(1) V. p. 64.

Constantes du bromo-styrolène. — Liquide d'odeur forte et pénétrante. $E_{15} = 88^{\circ}.89^{\circ}.90^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,5940$; $d_4^{18} = 1,4020$; R_D trouvé : 44,30. Calculé pour C^8H^7Br . $|\frac{-}{4}| : 42,78$; $ER_D = 1,52$; $E\Sigma_D = 0,83$.

Dosage du brome (Baubigny et Chavanne modifié). — I. — Subst. 0,1800. NO^3Ag N/10 trouvé : 10,03. Calculé : 9,83; Br 0/0 trouvé : 44,57.

II. — Subst. 0,1953. NO^3Ag N/10 trouvé : 10,43. Calculé : 10,66 Br 0/0. trouvé : 42,74.

Moyenne : trouvée 43,65. Calculé : 43,71.

Par action du brome chloroformique on obtient des cristaux F. = $59^{\circ}5$, à côté d'un peu de liquide, isomère ortho ou mélange ortho et para probable.

Ce bromo-styrolène se montre relativement peu polymérisable par la chaleur. Cependant, si dans la préparation, on introduit brutalement l'alcool en une seule fois sur la potasse fondue, on observe une résinification abondante et rapide et l'on ne recueille que quelques gouttes de carbure.

Art. II. — ALCOOLS CHLORÉS $ClC^6H^4 - CH^2 - CH^2OH$ (C^8H^9OCl).

§ 1. *Préparation.* — Ces alcools, inconnus eux aussi, ont été préparés par une seule méthode qui s'est montrée simple et sûre. Elle consiste à faire passer un courant de chlore pur et sec dans l'alcool phényléthylrique, à froid, en présence d'iode, comme catalyseur.

Par distillation fractionnée, après traitement habituel, on recueille une portion importante, $E_{18} = 117^{\circ}.134^{\circ}$, contenant l'alcool chloré. R^1 45 0/0, en déduisant l'alcool récupéré intact.

Constantes de l'alcool phényléthylrique chloré. $Cl - C^6H^4 - CH^2 - CH^2OH - (C^8H^9OCl)$. — $E_{11} = 131^{\circ}.132^{\circ}$; $d_4^{17} = 1,1807$; $n_D^{17} = 1,5489$; R_D trouvé : 42,12. Calculé pour C^8H^9OCl . $|\frac{-}{3}| : 41,93$.

Dosage de chlore (Baubigny et Chavanne modifié). — Subst. 0,1872. NO³Ag N/10 trouvé : 12,00. Calculé : 11,96. Cl o/o trouvé : 22,75. Calculé : 22,68.

Il faut remarquer que, dans cette préparation, on ne trouve pas trace de Cl — C⁶H⁴ — CH² — CH²Cl, alors que dans le cas de la bromuration l'isomère bromé se forme en proportions notables. Donc, dans ces conditions, l'acide chlorhydrique qui a pris naissance, ne réagit pas sur la fonction alcool.

Par une oxydation permanganique on a isolé de l'alcool para-chloro-benzoïque F = 235°-243°, à côté d'acide ortho-chloro-benzoïque F = 137°-142° comme dans le cas du brome.

Notons qu'un travail de Wertyporoch ⁽¹⁾ paru récemment sur la chloruration directe de C⁶H⁵ — CH²Cl montre que sur 66 o/o de monohalogéné du noyau :

48 o/o sont halogénés en para et 51 o/o en ortho.

De même le chlore agissant sur C⁶H⁵ — CH³, en présence d'iode, donne, sur 90 o/o de mono dérivé. 45 o/o de para et 55 o/o d'ortho ; proportions concordant avec les nôtres.

§ 2. *Déshydratation.* — Le parachloro-styrolène a été obtenu par Staudinger et Suter ⁽²⁾ par déshydratation, au moyen de SO⁴KH, de l'alcool secondaire correspondant ClC⁶H⁴ — CHOH — CH³. R^t 30 o/o ; ils signalent de la polymérisation.

Un brevet de I. G. (D. R. P. 559737) ⁽³⁾ revendique la préparation de ce corps à partir de Cl — C⁶H⁴ — CH²Cl qui, passant sur « certains catalyseurs » donne naissance au chlorostyrolène : E₁₅ = 73°, d = 1,075 ; n_D²⁰ = 1,5160.

De notre côté, nous avons procédé de la façon suivante :

⁽¹⁾ E. WERTYPOROCH, *Ann. Chem.*, **493** (1932), p. 153.

⁽²⁾ H. STAUDINGER, E. SUTER, *Ber.*, **53** (1920), p. 1099.

⁽³⁾ *Seifensiederzeitung* (1932), p. 709.

40 g. d'alcool chloré, tombant goutte à goutte sur 23 g. de KOH fondue, donnent 32 g. de distillat et 5 g. d'eau. R¹ presque quantitatif.

Constantes du chlorovinylbenzène : $\text{Cl} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH}^2$ ou $\text{C}^8\text{H}^7\text{Cl}$. — Liquide d'odeur forte et pénétrante, peu polymérisable par la chaleur. $E_{15} = 71^{\circ}5-72^{\circ}5$; $d_4^{17} = 1,0909$; $n_D^{17} = 1,5658$; R_D trouvé : 41,2. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{Cl}$. $|\overline{\overline{4}}|$: 39,94; $ER_D = 1,26$; $E\Sigma_D = 0,90$.

Il décolore le bromechloroformique en donnant un chloro-dibromure solide, $F. = 53^{\circ}5-54^{\circ}$ et un liquide, isomère ortho, ou mélange ortho et para.

Dosage du chlore (Baubigny et Chavanne modifié) (1). — Subst. 0,1532; NO^3Ag N/10; trouvé : 10,95. Calculé : 11,06; Cl o/o trouvé : 25,37. Calculé : 25,63.

Il n'est pas sans intérêt de souligner la différence très nette d'odeur entre les halogénés du noyau et ceux de la

chaîne. On sait en effet que  et 
CH=CHBr CH=CHCl

ont une odeur de jacinthe fort employée en parfumerie. Les halogénés du noyau ont une odeur forte mais se rapprochant de celle du thymol ou du menthol, non fleurie par conséquent. (Rappelons à ce sujet qu'on ne peut employer en parfumerie les méthodes de préparation à base de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{Cl}$, à cause des odeurs parasites inévitables dues aux halogénés du noyau).

Donc pour résumer :

¹ Les alcools phényléthyliques, halogénés dans le noyau (chlorés surtout), se déshydratent par KOH avec une grande

(1) Rappelons que le dosage du chlore il est nécessaire de mettre du SO^3Ag^2 dans le ballon d'oxydation afin d'empêcher la formation du chlorure de chromyle, jaune, volatil.

facilité et avec de très bons rendements, comme l'alcool phényléthylique, lui-même dans le noyau ⁽¹⁾.

2° L'halogène nucléaire résiste très bien à ce traitement : on a donc ici une méthode simple et rapide de préparation des dérivés éthéniques, halogénés dans le noyau ⁽¹⁾.

3° Une étude systématique a permis de voir que l'on pouvait facilement halogéner directement dans le noyau, avec des rendements intéressants, les alcools du type phényléthylique primaire. En particulier, dans le cas du dérivé chloré, on a, par simple distillation, 45 o/o d'alcool chloré pur, exempt de Cl, dans la chaîne.

APPENDICE

Action de la potasse fondue sur l'alcool phénylpropylique bromé $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$.

Ayant constaté que la potasse fondue déshydratait les alcools bromophényléthyliques aussi bien que l'alcool phényléthylique lui-même, nous avons cherché quelle serait son action sur $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ étant donné que l'alcool lui-même ne se déshydrate pas dans ces conditions, comme on l'a vu plus haut. Les alcools bromés dont il s'agit, étant inconnus, nous les avons préparés ⁽²⁾ par deux méthodes, ainsi que nous l'avions fait pour l'isomère homologue

I. — A partir de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$. — Le bromure de phénylpropyle (1 mol.) est traité par le brome

⁽¹⁾ A partir de ces styrolènes, halogénés dans le noyau, faciles à obtenir, nous espérons passer, par le magnésien, à toute une série de dérivés. Jusqu'à présent, nos essais, comme ceux de Quélet (*loc. cit.*), ont échoué. Cela pourrait être dû à quelque défaut de pureté des corps mis en œuvre. Nous nous proposons d'y revenir.

⁽²⁾ D. SONTAG, *C. R.*, **197** (1933), p. 159.

(2,5 mol.), à froid, en présence de limaille de fer. Après traitement habituel on isole le bromo-bromure de phénylpropyle.

Constantes de $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ ($\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Br}^2$). — $E_{17} = 161^0, 162^0, 163^0$; $d_4^{20} = 1,6685$; $n_D^{20} = 1,5828$; R_D trouvé : 55,67. Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Br}^2$. $|\overline{\frac{1}{3}}$: 55,69.

Dosage du Br (Baubigny et Chavanne). — Subst. 0,1663; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ trouvé : 11,94. Calculé : 11,96; Br o/o trouvé : 57,43. Calculé : 57,55.

Dans les produits de queues de cette bromuration, on isole un corps ayant les *constantes* suivantes :

$E_{14} = 188^0, 189^0, 191^0$; $n_D^{21} = 1,6123$; $d_4^{21} = 1,9510$; R_D trouvé : 63,57 (M. = 357). Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}^3$. $|\overline{\frac{1}{3}}$: 63,45.

Dosage du Br (Baubigny et Chavanne). — Subst. 0,1450; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ trouvé : 12,12. Calculé : 12,18; Br o/o trouvé : 66,87; calculé pour $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}^3$: 67,22 (1 goutte $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ fait une différence de 0,27 o/o Br).

Un dosage du Br par ébullition avec de la potasse alcoolique doit donner le Br de la chaîne :

Subst. 0,2052; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ trouvé : 5,66; Br o/o trouvé : 22,26; calculé $\frac{67,22}{3} = 22,4$.

Ce corps semble donc être monohalogéné dans la chaîne, et dihalogéné dans le noyau, soit : $\text{Br}^2 - \text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$.

Passage à l'acétate de bromo-phénylpropyle. — Le dérivé bromé principal : $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ est alors traité par $\text{CH}^3 - \text{COOK}$ en milieu anhydride acétique. (Un premier essai fait en milieu acide acétique, comme pour le dérivé phényléthylque, avait donné de mauvais résultats). L'acétylation est donc plus difficile ici.

Constantes de $\text{BrC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3$ ou $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Br}$. — $E_{17} = 168^0-170^0$; $d_4^{24} = 1,3376$; $n_D^{21} = 1,5309$; d'où : $n_D^{24} = 1,5291$; R_D . Trouvé : 59,25. Calculé pour : $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O} < \text{O} \cdot \text{Br}$ $|\overline{\frac{1}{3}}$: 58,816.

Dosage de Br (Baubigny et Chavanne). — Subst. 0,2850; NO³Ag N/10. Trouvé : 11,13. Calculé : 11,08; Br o/o. Trouvé : 31,24. Calculé : 31,12.

Passage à l'alcool bromo-phénylpropylique. — En saponifiant le dérivé ci-dessus par KOH alcoolique on obtient cet alcool.

Constantes de BrC⁶H⁴ — CH² — CH² — CH²OH (C⁹H¹¹OBr). — E₁₄ = 157⁰-158⁰; n_D¹⁹ = 1,5651; d₄¹⁹ = 1,4153; R_D. Trouvé : 49,49. Calculé pour C⁹H¹¹O·Br $\overline{\overline{3}}$: 49,45.

Dosage de Br (Baubigny et Chavanne). — Subst. 0,1814; NO³Ag N/10. Trouvé : 8,40. Calculé : 8,43; Br o/o. Trouvé : 37,04. Calculé : 37,20.

II. A partir de C⁶H⁵ — CH² — CH² — CH²OH. — L'alcool (1 mol.) est traité directement par 2,5 mol. de brome, à froid, en présence de limaille de fer. Contact pendant 15 jours. Après traitement habituel, on soumet le produit de la réaction à l'action de B(OH)³, sous vide partiel, à 150⁰, pendant plusieurs heures. Celui-ci retient le corps hydroxylé; en poussant le vide et en distillant, on élimine les halogénés de la chaîne. Le borate est alors hydrolysé par la soude, et l'alcool entraîné à la vapeur d'eau. Après épuisement et distillation fractionnée, on isole une portion E₁₄ = 157⁰-161⁰, qui est l'alcool bromo-phénylpropylique, comme l'indiquent ses constantes et le dosage de Br suivant :

Subst. 0,2245; NO³Ag N/10. Trouvé : 10,38. Calculé : 10,44
Br o/o. Trouvé : 36,98. Calculé : 37,20.

Déshydratation. — Une mol. de cet alcool, tombant goutte à goutte sur 1,5 mol. de potasse fondue, donne un distillat passant entre 95⁰ et 105⁰. Séché et distillé, celui-ci fournit 3 g. d'un liquide d'odeur intense, bouillant entre 82⁰-93⁰-104⁰ sous 21 mm., et d'indice de réfraction n_D²³ = 1,5450; il contient encore du brome, mais ne déco-

lore pas le Br chloroformique ; ce n'est donc pas le carbure éthénique, — il fallait s'y attendre, puisque OH est en γ et non pas en β par rapport au reste aryle. — mais un produit de coupure.

Ceci confirme les résultats trouvés précédemment.

CHAPITRE VI

ACTION DE KOH SUR LES MERCAPTANS ARYLÉS

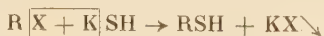
Nous sommes arrivée dans les chapitres précédents à cette conclusion que si $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ se déshydrate par KOH alors que son isomère $C^6H^5 - CHOH - CH^3$ reste inaltéré dans les mêmes conditions, c'est que le premier corps possède un reste méthylène CH^2 qui est rendu actif parce qu'il est encadré entre le reste C^6H^5 dont le caractère électro-négatif est reconnu, et le groupe CH^2OH qui possède bien une certaine acidité (la formation des alcoolates le prouve), ce qui communiquerait aux atomes d'hydrogène en α une mobilité analogue, quoique plus faible, à celle du même groupe CH^2 dans les alcools β aldéhydiques, cétoniques ou carboxyliques, etc.

Cela étant, connaissant l'analogie qui existe entre le soufre et l'oxygène, et l'augmentation nette d'acidité de leurs dérivés hydrogénés : H^2O amphotère, H^2S nettement acide, nous avons pensé que le remplacement de O par S dans la molécule $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$, accentuerait cette mobilité, donc que les thiols correspondant à ces alcools perdraient, par KOH, H^2S aussi bien et même mieux que les alcools perdaient H^2O .

Nous avons donc comparé ⁽¹⁾ deux mercaptans isomères, à savoir les phényléthyliques primaire et secondaire : $C^6H^5 - CH^2 - CH^2SH$ et $C^6H^5 - CHSH - CH^3$; puis deux mercaptans primaires homologues : $C^6H^5 - CH^2 - CH^2SH$ et $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2SH$.

(¹) L. PALFRAY, S. SABETAY, D. SONTAG, *C. R.*, **194** (1932), p. 102.

Les procédés de préparation de ces mercaptans antérieurement décrits, sont assez compliqués, nous avons simplifié l'opération en mettant au point la réaction classique :



en nous basant sur les travaux de Marken ⁽¹⁾ relatifs à $C^6H^5 - CH^2SH$.

Art. I. — PHÉNYL-2-ÉTHANETHIOL (*Phénylmercaptan*)



§ 1. *Préparation.* — Ce corps a été préparé par v. Braun ⁽²⁾, à partir du β -phényléthyl]-dithiouréthane, qu'on chauffe sous pression réduite, ou en présence de NaOH.

Pour nous, nous sommes partie de 61 g. de $C^6H^5 - CH^2 - CH^2Br$ ($E_{15} = 100^\circ$) (remarquons que la réaction est à peu près nulle si on emploie $C^6H^5 - CH^2 - CH^2Cl$) qu'on a introduit goutte à goutte dans une solution concentrée de KSH, obtenue en dissolvant 27 g. de KOH en plaques (75 o/o de KOH réelle) dans un minimum d'eau, puis en ajoutant de l'alcool absolu, et saturant d'acide sulhydrique sec.

La réaction ne se fait bien qu'à la température du bain-marie. Il est nécessaire d'avoir pour cette phase un liquide homogène, ce qui exige une assez grande quantité d'alcool fort. Il se forme un précipité cristallin de KBr. Chauffer pendant trois heures avec un réfrigérant à reflux.

On précipite par l'eau, décante le mercaptan, épuise à l'éther. La solution éthérée est traitée par NaOH à 36° Bé qui donne le mercaptide de Na insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau ; on récupère ainsi le dérivé bromé qui n'a pas

⁽¹⁾ MARKEN. *Ann Chem.*, **136** (1865), p. 75.

⁽²⁾ v. BRAUN, *Ber.*, **45** (1912), p. 1564.

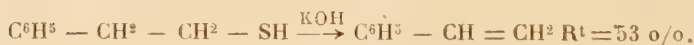
réagi. La solution alcaline de mercaptide acidifiée par HCl, lavée, etc., donne par distillation le mercaptan. R^t : 80 o/o.

Constantes de C⁶H⁵ — CH² — CH²SH. — Liquide d'odeur puissante, très pénétrante, très désagréable, s'imprégnant dans l'épiderme de façon extrêmement tenace. Corps toxique, ce qui se manifeste spécialement par des maux de tête et l'atonie de l'estomac.

$E_{15} = 96^0.98^0$; $n_D^{19} = 1,5643$ ⁽¹⁾ ; d'où $n_D^{18} = 1,5647$;
 $d_4^{18} = 1,0318$; $R_D = 43,54$ Calculé pour C⁸H¹⁰S $\frac{100}{3}$: 43,31 ⁽²⁾ ;

§ 2. *Désulphydratation.* — La désulphydratation a été effectuée en chauffant à 200°-230° au bain d'huile 45 g. (1 mol.) de mercaptan, avec 33 g. (2 mol.) de KOH pulvérisée. Lorsque le mercaptide est formé, chauffage à feu nu, à la fin, vide partiel. Le distillat, épuisé à l'éther, lavé à NaOH 2N pour éliminer RSH entraîné, séché, distillé avec une trace d'hydroquinome pour stabiliser, donne 18 g. (soit un rendement de 53 o/o) d'un liquide, distillant à 140°, qui est du styrolène caractérisé par son dérivé dibromé. F = 70°-71°.

Donc :



Le rendement en carbure éthénique se révèle inférieur à celui obtenu à partir de l'alcool correspondant. Mais notons que la première phase de la réaction donne le mercaptide RSK, ou K vient neutraliser en grande partie l'acidité apportée par S, phase qu'il faut rapprocher de celle de la réaction de NH²Na sur l'alcool correspondant ⁽³⁾.

⁽¹⁾ L'indice de réfraction doit être pris rapidement, car il y a attaque de la monture du réfractomètre d'où jaunissement et augmentation de la valeur de n.

⁽²⁾ Réfraction atomique du S dans les mercaptans : S = 7,77 d'après M. DELEPINE. *Ann. Chim. et Phys.*, 25 (1912) (8), p. 562.

⁽³⁾ V. chap. II, p. 32.

ART. II. — PHÉNYL-1-ÉTHANETHIOL (*Mercaptan phénylethylique secondaire*) $C^6H^5 - CHSH - CH^3$

§ 1. *Préparation.* — Ce corps a déjà été préparé par Baumann et Fromm ⁽¹⁾ à partir du disulfure correspondant qu'ils réduisaient par le zinc en milieu acétique. Il bout à 199^0-200^0 .

Nous avons trouvé plus avantageux de procéder comme ci-dessus, c'est-à-dire de faire agir directement KSH sur $C^6H^5 - CHBr - CH^3$. La réaction se fait plus facilement et à température moins élevée que pour $C^6H^5 - CH^2 - CH^2SH$. Il suffit de chauffer pendant 1 heure à reflux au bain marie, traitement comme ci-dessus. R^t 84 o/o (en déduisant le dérivé bromé récupéré).

Constantes de $C^6H^5 - CHSH - CH^3$. — Corps très malodorant.

$$E_{14} = 83^0-84^0; \quad d_4^{18} = 1,0396; \quad n_D^{20} = 1,5682^{(2)};$$

$$\text{d'où : } n_D^{18} = 1,5691; \quad R_D \text{ trouvé : } 43,49;$$

$$\text{calculé pour } C^6H^{10}S, \left| \frac{-}{3} \right| : 43,31.$$

§ 2. *Désulphydratation.* — Par action de KOH fondue, on obtient seulement quelques gouttes de distillat, qui contient un peu de styrolène, identifié par son dérivé dibromé



Le résidu alcalin du ballon, acidifié, donne un fort dégagement de H^2S et l'on trouve de l'acide benzoïque $C^6H^5 - COOH$ (F. = 120^0), identifié par fusion mélangée.

La réaction prédominante est donc une coupure avec oxydation. Mais on trouve, à côté, un peu de styrolène, alors que, dans le cas de l'alcool, la déshydratation était nulle.

⁽¹⁾ E. BAUMANN et E. FROMM, *Ber.*, **28** (1895), p. 910.

⁽²⁾ Au lieu de 1,5634, comme il a été imprimé antérieurement par erreur. *C. R.*, 1932, 194, p. 102.

ART. III. — PHÉNYL 3 PROPANETHIOL (*Mercaptan γ -phényl propylique*) $C^6H^5CH^2CH^2CH^2SH$

§ 1. *Préparation.* — Ce corps a été préparé par v. Braun ⁽¹⁾ à partir de l'uréthane correspondant, comme son homologue inférieur. Il bout à 109° sous 10 mm.

De notre côté, nous avons fait agir $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2Br$ ($E_{48} = 117^0-118^0$) sur KSH alcoolique. La réaction se fait difficilement. Il faut chauffer pendant 3 h. 1/2 sur bain de sable, le bain-marie ne donnant pas une température suffisante. Traitement habituel.

Constances du phényl-3-propane-thiol- $C^6H^{12}S$. — Corps dont l'odeur rappelle celle du dérivé bromé de départ.

$$E_{23} = 121^0-122^0; \quad d_4^{17} = 1,0107; \quad n_D^{19} = 1,5543 \text{ (}^2\text{)};$$

$$R_D \text{ trouvé : } 48,28; \quad \text{calculé pour : } C^6H^{12}S. \left[\frac{1}{3} \right] : 47,93.$$

§ 2. *Désulphhydratation.* — On fait agir la potasse comme dans le cas de l'homologue inférieur. Le distillat ainsi obtenu est très peu important. Entre 135° et 160° il passe une portion qui décolore le brome, en donnant, à côté d'un peu de liquide, un solide F. = 59°.

Or, étant donnée l'action isomérisante de la potasse, deux corps éthéniques sont possibles et sont connus :

1) $C^6H^5-CH^2-CH=CH^2$. E. = 156°-157° (dérivé dibromé liquide).

2) $C^6H^5-CH=CH-CH^3$. E. = 176°-177° (dérivé dibromé F. = 65°-67°).

Le point de fusion du dérivé dibromé que nous avons obtenu montre que dans notre réaction c'est l'isomère propénylique qui est prédominant, ce qui est dû à l'isomérisation presque complète de l'isomère allylique primitivement formé.

(¹) v. BRAUN, *Ber.*, 45 (1912), p. 1564.

(²) Au lieu de 1.5492, V. p. 77.

Il y a donc eu désulfhydratation, beaucoup moindre que dans le cas de $C^6H^5 - CH^2 - CH^2SH$, mais cependant un peu supérieure à celle de l'isomère secondaire : $C^6H^5 - CHSH - CH^3$.

Dans le ballon, après acidification, on retrouve 25 o/o du mercaptan non attaqué, le reste ($E_{21} = 235^0$) est un disulfure probable, résultant du doublement de la molécule.

Plusieurs points étaient encore intéressants à étudier, tel le cas de $C^6H^5 - CH^2 - CHSH - CH^3$, mais la toxicité des produits et la persistance de leur odeur très désagréable, ne nous ont pas permis d'étendre ce travail comme nous l'aurions voulu.

Cependant, de l'examen comparatif des seuls mercaptans étudiés on peut facilement tirer quelques conclusions bien nettes sur ce qui résulte de la substitution de S à O dans nos alcools arylés.

1) Si nous comparons les mercaptans primaires : l'influence du soufre sur la mobilité de l'hydrogène en α est maximum quand il est lui-même en β par rapport au noyau.



et est encore sensible quand il est en γ comme c'est le cas pour :



2) Si nous comparons maintenant les deux isomères primaire et secondaire nous voyons que l'influence du soufre, importante quand il est en β ($C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - SH$), devient à peu près nulle quand il est en α ($C^6H^5 - CHSH - CH^3$).

3) Si nous comparons enfin terme à terme les alcools et les thiols correspondants, nous voyons que c'est dans la position β que l'oxygène ou le soufre exercent au maximum leur influence, conjuguée avec celle du noyau, sur l'hydrogène en α .

CONCLUSIONS

Partant de ce fait que le phényl-2-éthanol, (alcool β -phényl-éthylque) $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ se déshydrate quantitativement sous l'action de la potasse fondue, alors que son isomère $C^6H^5 - CHOH - CH^3$ reste inaltéré, nous nous sommes posé trois questions à l'origine de ce travail.

I. Quelle sera l'influence de déshydratants non acides et en particulier alcalins sur le phényl-2-éthanol-1?

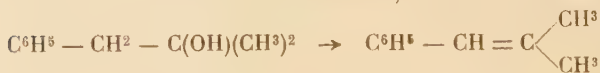
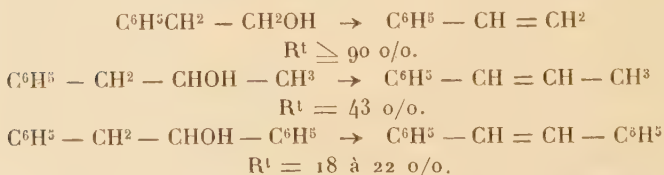
Du chapitre I, il résulte : a) que les déshydratants alcalins conduisent exclusivement à la formation du styrolène et que parmi les alcalis, seule la potasse fondue donne un rendement quantitatif en ce carbure.

b) Au contraire, les déshydratants neutres et les déshydratants acides tendent à la formation soit de l'éther-oxyde seul; c'est le cas de SO^4NaH et $SO^4H^2, 3H^2O$, soit du mélange éther-oxyde et styrolène, c'est le cas de l'alun, de SO^4Cu , de l'anhydride phtalique.

Il faut noter que la température intervient ici et qu'à chaque réactif correspond un seuil de température au-dessous duquel la déshydratation ne se fait pas. Pour maintenir cette température, on est généralement obligé d'éliminer, au fur et à mesure de leur formation, les produits de la réaction.

II. Quelle sera l'influence du groupe phényle en β sur divers alcools primaires, secondaires, tertiaires?

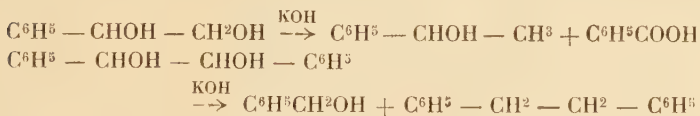
Nous avons vu, chapitre II, que :



$R^t \text{ o o/o.}$

Donc, contrairement à la règle énoncée sur la facilité de déshydratation *acide* (ou catalytique) des alcools suivant le degré ⁽¹⁾, la tendance à la déshydratation *potassique* des alcools β arylés va en croissant quand on passe de la fonction alcool tertiaire à la fonction alcool primaire.

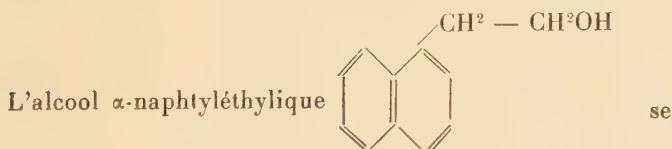
Dans le chapitre III, nous avons étudié des glycols qui étaient à la fois α et β arylés. Nous avons constaté qu'au phénomène de la déshydratation par KOH fondue, se superposait un phénomène d'oxydo-réduction du genre de la réaction de Lock.



Cela posait logiquement une troisième question comme suit :

III. Quelle sera l'influence de restes plus ou moins négatifs, du genre phényle, sur la fonction alcool primaire en β ?

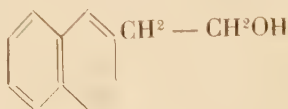
Nous avons d'abord étudié le cas où le radical phényle est remplacé par un reste *naphyle* (chapitre IV).



déshydrate très facilement. Le rendement est quantitatif. Mais le vinylnaphthalène est excessivement polymérisable. Nous avons donc dû mettre au point un procédé d'isolement de ce carbure. On peut le capter sous forme de picrate ou de styphnate, ou le recueillir d'emblée presque pur exempt de polymères en séchant directement sur SO^4Na^2 le distillat obtenu. On évite ainsi la redistillation qui provoque toujours des résinifications.

(1) Rappelons que cette règle a été énoncée comme résumant l'action déshydratante des acides et celle des catalyseurs.

Lorsque nous avons voulu comparer le dérivé β



au dérivé α , nous nous sommes heurtée à un obstacle sérieux : la difficulté de préparation de cet alcool. Après de multiples essais, nous n'avons pu l'avoir qu'en très petite quantité. Nous pouvons cependant dire qu'il se déshydrate et que le β -vinylnaphtalène, étant solide, est moins facilement polymérisable que son isomère α .

Nous avons alors renforcé l'électronégativité du noyau benzénique en y introduisant un *halogène*, ce qui nous a conduite, dans le chapitre V, à étudier les alcools bromo et chloro-phényléthyliques. $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, classe d'alcools encore inconnue. Nous en avons fait la synthèse et nous avons trouvé, en particulier, que l'on pouvait bromer et surtout chlorer directement l'alcool phényléthylrique et obtenir ainsi facilement ces dérivés. [Nous continuons du reste l'étude de cette halogénéation directe des alcools arylés sur les homologues inférieurs et supérieurs. Il s'agissait de savoir si l'halogène du noyau résisterait à ce traitement alcalin rapide mais assez brutal. Nos essais ont montré que la déshydratation potassique des alcools β -phényléthyliques halogénés dans le noyau est une des meilleures méthodes actuelles de préparation des styrolènes correspondants, car elle est quantitative. Notons en passant que le bromo-styrolène est plus facilement polymérisable que le dérivé chloré correspondant.

Enfin dans le chapitre VI, nous avons comparé les thiols aux alcools correspondants. Nous avons trouvé des résultats analogues, c'est-à-dire que c'est $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{SH}$ qui conduit le plus facilement au carbure éthénique, par action de KOH. L'influence du S se fait sentir cependant dans les positions α et γ . Elle est amoindrie du fait que le mercaptide

potassique qui se forme en premier lieu vient neutraliser en grande partie l'acidité apportée par S., ce qui n'a pas lieu pour les alcools, dans ces conditions.

*
* *

Il nous semble utile de grouper, dans un tableau, l'ensemble des faits se rapportant à la question. A côté des corps spécialement étudiés par nous, nous insérons quelques alcools déjà décrits ⁽¹⁾ utiles pour la comparaison et nous indiquons les rendements obtenus par la déshydratation potassique,

	Corps	Rendement en carbure éthénique
	—	—
α arylés	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5\text{—CHOH—CH}^3* \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CHSH—CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{SH} \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CHOH—CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CHOH—C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—C(OH).(CH}^3\text{)}^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \text{traces} \\ \text{quantitatif} \\ 53\text{ o/o} \\ 43\text{ o/o} \\ 20\text{ o/o} \\ 0 \end{array} \right.$
β arylés	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH(CH}^3\text{)—CH}_2\text{OH}* \\ \text{CH}^3\text{—C}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}* \\ \text{NH}_2\text{—C}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}* \\ \text{BrC}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{ClC}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^{10}\text{H}^7\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^{11}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 80\text{ à }90\text{ o/o} \\ 80\text{ à }90\text{ o/o} \\ 80\text{ à }90\text{ o/o} \\ \text{quantitatif} \\ \text{„} \\ \text{„} \\ 0 \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} * \\ \text{—} \end{array} \right.$
γ arylés	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \\ \text{BrC}^6\text{H}^4\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{SH}* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ \text{trace} \end{array} \right.$

(1) Nous désignons par un astérisque ces alcools déjà décrits.

	Corps	Rendement en carbure éthyénique
$\alpha\beta$ arylés	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \right.$	monodéshydratation et oxydo-réduction. monodéshydratation avec réduction et coupure.

Nous voyons : 1° que la position β est nettement favorisée lorsqu'on fait agir KOH fondue sur des corps aromatiques capables de conduire aux carbures éthyéniques ;

2° Qu'un reste arylé est indispensable en β pour qu'il y ait déshydratation. En effet, l'alcool β cyclohexyléthylique ne subit par la déshydratation potassique.

L'hypothèse qui nous fait rapprocher ces alcools β arylés des corps hydroxylés possédant un méthylène actif $-\text{CH}_2-$ compris entre deux restes électronégatifs (COOH , CO , CHO , OH), semble donc plausible et permet d'expliquer assez bien ces résultats.

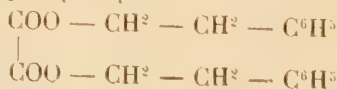
Les deux restes électronégatifs sont ici : d'une part C^6H_5 et ses dérivés $\text{CH}_3 - \text{C}^6\text{H}_4$, $\text{NH}_2 - \text{C}^6\text{H}_4$, XC^6H_4 , C^{10}H_7 , d'autre part, l'oxhydride alcoolique dont l'influence sur la mobilité de l'hydrogène en α est maximum lorsque OH est fixé sur un C primaire.

Rappelons une fois de plus que ces conclusions ne s'appliquent qu'à l'action des alcalis et spécialement de la potasse fondue sur les alcools arylés.

..

Au cours de ce travail, nous avons préparé les corps nouveaux suivants :

Oxalate de diphenyléthyle :



Bromophényl-1-bromo-2-éthane :



Acétate de bromophényl-2-éthyle :



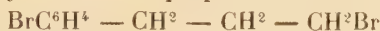
Bromophényl-2-éthanol :



Chlorophényl-2-éthanol :



Bromophényl-1-bromo-3-propane :



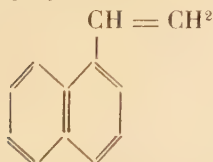
Acétate de bromophényl-3-propyle :



Bromophényl-3-propanol :

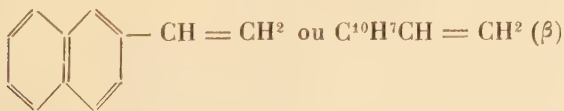


α -Naphtyléthène (α -vinylnaphtalène) :



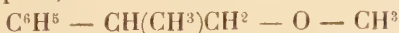
Picrate, styphnate, dérivé dibromé de l' α -naphtyléthène.

β -naphtyléthène (β -vinylnaphtalène) :



dérivé dibromé du β -vinylnaphtalène :

Ether méthylique de l'alcool hydratropique (méthoxy-1-phényl-2-propane) :



Enfin, les corps suivants, déjà connus, ont été préparés par des voies nouvelles ou plus complètement décrits :

Bromo-phényléthène (bromo-styrolène) :



Chloro-phényléthène (chloro-styrolène) :



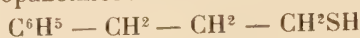
Phényl-2-éthanethiol :



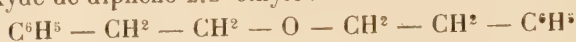
Phényl-1-éthanethiol :



Phényl-3-propanethiol :



• Oxyde de diphéno-2,2'-éthyle :



•

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Oxydations électrolytiques en chimie minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Novembre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

